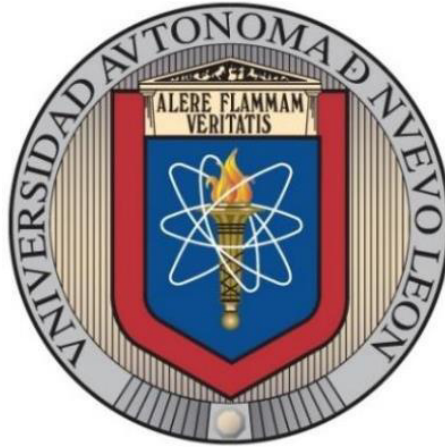


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**ESTUDIO DE CEMENTOS SULFOALUMINOSOS PARCIALMENTE
REEMPLAZADOS EN PRESENCIA DE MATERIALES DE CAMBIO DE
FASE**

POR

AMY FARÍAS SANABRIA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

DICIEMBRE, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**ESTUDIO DE CEMENTOS SULFOALUMINOSOS PARCIALMENTE
REEMPLAZADOS EN PRESENCIA DE MATERIALES DE CAMBIO DE
FASE**

POR

AMY FARÍAS SANABRIA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

DICIEMBRE 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio de cementos sulfoaluminosos parcialmente remplazados en presencia de materiales de cambio de fase” realizada por la alumna Amy Farías Sanabria, con numero de matricula 1935041, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Lauren Y. Gómez Z.

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano

Asesor

AH Guzmán

Dra. Ana María Guzmán Hernández

Revisor

CE Linton

Dr. Carlos Enrique Castillo Linton

Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen por haber abierto mi camino y darme la fuerza necesaria para llegar donde estoy.

A mi familia, por ser mi pilar más importante, porque gracias a su esfuerzo hoy soy la persona que soy, gracias a su amor incondicional y enseñanzas, gracias por soportar esta distancia siempre con una sonrisa.

A mi hermano, por ser mi apoyo y mi cómplice, por estar siempre ahí para mí, porque sé que siempre será así.

A mi esposo, por haber aparecido en mi vida y completar mi familia, por todos los pasos que hemos dado juntos y por los que vendrán.

A mi país, Cuba, y a todos los que en ella estuvieron a mi lado, compañeros, profesores, amigos, gracias por hacerme crecer como persona y como profesional.

A México por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de vivir su cultura.

A la Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano, porque más que una relación de asesora-alumna me brindó su amistad y su apoyo en todo momento.

A mis compañeros de laboratorio, Erika, Adri, Loth, Lucio, Ziga y Mauricio, por su apoyo, ayuda y amistad. A mis compañeros de aula, Anahí, Arianna, Lily, Rubí, Luis, Raúl, Damián y Carlos, porque hemos crecido juntos, aprendido y superado cosas difíciles. A mis dos grupos le agradezco por estar dentro y fuera de la universidad.

A todos los doctores de la FIME por estar presentes en cada momento de estos dos años, en especial al Dr. Alberto Pérez, la Dra. Ana María Guzmán, la Dra. Dora Irma Martínez Delgado, el Dr. Luis Adolfo Leduc Lezama, la Dra. Sofía Vázquez Rodríguez, el Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca y el Dr. Javier H. Ramírez Ramírez, por su apoyo en esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por abrirme sus puertas como mi segunda Alma Mater.

A COMIMSA, en especial al Dr. José Jorge Ruiz Mondragon, por su apoyo en la caracterización de las muestras.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por financiarme esta gran oportunidad.

A todos muchas gracias.

DEDICATORIA

*A mi madre Amarily Sanabria Chávez y mi hermano Andy Farías Sanabria,
porque nos tocó vivir un momento muy duro y a muchos kilómetros de
distancia, y a pesar de todo su apoyo nunca me faltó.*

*A mi padre Lázaro Andrés Farías Rodríguez, porque a pesar de todo, estuviste
siempre para mí.*

*A mi esposo José Antonio Guzmán Santana, por tu cariño, tu paciencia y tu
amistad, por apoyarme en los buenos y malos momentos.*

Al resto de mi familia y a los amigos que se convirtieron en familia.

*A los dos países que hicieron mi superación posible, Cuba y México, y a las
personas que conocí en ellos.*

CONTENIDO

RESUMEN.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. INTRODUCCIÓN.....	11
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1. Cemento sulfoaluminoso (CSA).....	13
2.1.1. Materias primas y fabricación	14
2.1.2. Hidratación del cemento sulfoaluminoso	15
2.1.3. Reacciones y productos de hidratación	16
2.1.4. Propiedades	17
2.2. Materiales cementicios suplementarios (MCS).....	18
2.2.1. Escoria de alto horno.....	18
2.2.2. Ceniza volante clase F	20
2.3. Materiales de cambio de fase (PCM).....	21
2.4. HIPÓTESIS	24
2.5. OBJETIVOS.....	24
3. EXPERIMENTACIÓN	25
3.1. Metodología experimental.....	25
3.2. Materia prima.....	26
3.2.1. Caracterización de la materia prima	27
3.2.1.1. Cemento sulfoaluminoso.....	27
3.2.1.2. Ceniza volante	27
3.2.1.3. Escoria de alto horno	27
3.2.1.4. Materiales de cambio de fase	28
3.3. Diseño de las pastas de cemento	28

3.4.	Fabricación de las pastas de cemento	30
3.5.	Caracterización de las muestras.....	32
3.5.1.	Calor de Hidratación.....	32
3.5.2.	Resistencia a la compresión.....	33
3.5.3.	Conductividad térmica	34
3.5.4.	Difracción de rayos X	38
3.5.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	39
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1.	Caracterización de la materia prima	42
4.1.1.	Difracción de rayos X	42
4.1.1.1.	Cemento sulfoaluminoso.....	42
4.1.1.2.	Escoria de alto horno	43
4.1.1.3.	Ceniza volante	44
4.1.2.	Fluorescencia de rayos X	45
4.1.3.	Microscopía electrónica de barrido.....	47
4.1.3.1.	Cemento sulfoaluminoso.....	47
4.1.3.2.	Escoria de alto horno	48
4.1.3.3.	Ceniza volante	49
4.1.3.4.	Materiales de cambio de fase	50
4.2.	Caracterización de las muestras.....	51
4.2.1.	Calor de Hidratación.....	51
4.2.2.	Resistencia a la compresión (RC)	56
4.2.3.	Conductividad térmica	62
4.2.4.	Difracción de rayos X	68
4.2.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	74

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	80
5.1. Caracterización de la materia prima	80
5.2. Fabricación de las pastas de cemento	80
5.3. Caracterización de las muestras.....	81
5.3.1. Calor de Hidratación.....	81
5.3.2. Resistencia a la compresión.....	81
5.3.3. Difracción de rayos X	81
5.3.4. Microscopia electrónica de barrido	82
5.3.5. Conductividad térmica	82
5.4. Recomendaciones y observaciones	82
FÓRMULAS QUÍMICAS Y SÍMBOLOS	84
INDICE DE FIGURAS.....	86
INDICE DE TABLAS	89
BIBLIOGRAFIA.....	90

RESUMEN

El cemento Portland (PC) es actualmente el material más utilizado para fines de construcción y, como consecuencia, las emisiones de CO₂ causadas por su producción han aumentado en los últimos años en aproximadamente un 7% del CO₂ antropogénico. A raíz de ello han surgido nuevas alternativas para sustituirlo, como los cementos de baja energía, entre ellos los cementos sulfoaluminosos (CSA), que reducen la temperatura de producción en aproximadamente 200°C, reduciendo así las emisiones de CO₂. Cabe mencionar que la contaminación ambiental también se ve afectada por la generación de electricidad y, como la factura eléctrica se ha multiplicado exponencialmente, también han surgido materiales de cambio de fase (PCM), con el fin de reducir la energía necesaria para una vida confortable. Estos materiales reciben energía en forma de calor, absorbiéndola y almacenándola, y una vez detenida la emisión térmica, la liberan, proporcionando aislamiento térmico, ahorrando energía en el uso del aire acondicionado. Este trabajo evalúa la posibilidad de obtener un material que ofrezca ventajas tanto ecológicas como económicas, utilizando pastas de CSA con un 1% y hasta un 5% de adición de PCM. Con la finalidad de igualar o mejorar las propiedades del PC, las mezclas se prepararon con hasta un 50% de materiales cementicios suplementarios, tales como escoria granulada de alto horno y ceniza volante. Las muestras se curaron a temperatura ambiente bajo agua y, después de 1, 3, 7, 14 y 28 días, se evaluó la resistencia a la compresión. La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido se utilizaron para analizar el efecto de las PCM sobre la microestructura y la matriz de los productos de hidratación, así como también se midió la conductividad térmica en las muestras para analizar el aislamiento térmico proporcionado por la adición de las PCM.

ABSTRACT

Portland cement (PC) is the most used material for construction purposes and, as a consequence, the CO₂ emissions caused by its production has increased in recent years; nowadays around 7% of anthropogenic CO₂. Following from that, new alternatives have arisen to replace it, such as low-energy cements; among them, the calcium sulfoaluminate cements (CSA) that reduce the production temperature by approximately 200°C, thus reducing CO₂ emissions. It is worth mentioning that environmental pollution is also affected by the electricity generation, and since the electricity bill has multiplied exponentially, phase change materials (PCM) have also emerged, in order to reduce the energy required for a comfortable life. These materials receive energy in the form of heat, absorbing and storing it, and once the thermal emission is stopped, they release it, providing thermal insulation, saving energy in the use of air conditioning. This work evaluates the possibility to obtain a material that offers both ecological and economic advantages, using CSA pastes with 1% and up to 5% addition of PCM. With the aim of have similar properties of PC or improve them, the mixtures were prepared with up to 50% supplementary cementitious materials, such as ground granulated blast furnace slag and fly ash. Samples were cured at room temperature under water and, after 1, 3, 7, 14 and 28 days, compressive strength was evaluated for all samples studied. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to analyze the effect of the PCM on the microstructure and matrix of the hydration products; the thermal insulation provided by the PCM was also analyzed by the measurement of the thermal conductivity.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los problemas que más afecta al mundo es la contaminación ambiental, la cual ha alterado las condiciones naturales de la tierra. Esta contaminación puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales), o bien, debido a los diferentes procesos productivos del hombre (fuentes antropogénicas). Uno de los procesos naturales que hoy día se ve más afectado por las fuentes antropogénicas es el efecto invernadero, el cual es un fenómeno atmosférico natural, sin embargo, el aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) proveniente del uso de combustibles fósiles ha provocado la intensificación de este fenómeno, comprometiendo la salud, la higiene y el bienestar de la población.^[1, 2]

Las fuentes que generan contaminación de origen antropogénico más importantes son las industrias, y dentro de ellas juegan un gran rol la industria cementera y la generación de electricidad. La industria del cemento produce gran emisión de gases, de los cuales el CO_2 es el más significativo, por lo cual esta industria es la culpable de casi el 7% de la producción del CO_2 antropogénico del mundo. En vista de esto, existe un gran interés en los materiales ecológicos y en aquellas alternativas que permitan reducir dichos daños. Una de las opciones es el empleo de materiales cementantes alternativos que tengan una producción menos contaminante que la del Cemento Portland Ordinario (CPO), dentro de las cuales se destacan los cementos producidos por menor energía como los sulfoaluminosos. En estos cementos, el porcentaje de caliza que se introduce al horno para la fabricación del clinker (producto de la calcinación de caliza, arcilla, arena y minerales de hierro) es significativamente menor, por lo que al descarbonatarse la caliza emite entre un 25 y un 35% menos de CO_2 en comparación con un CPO.^[3]

Por su parte, la generación de energía eléctrica, no solo contribuye a la emisión de CO_2 , sino también en la de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y residuos radiactivos.

En cuanto al uso final de la electricidad en las edificaciones, la calefacción y el enfriamiento, son unas de las actividades que más consumen energía eléctrica. Bajo esta problemática, comenzó la investigación y uso de los materiales de cambio de fase dentro de la construcción. Los materiales de cambio de fase (PCM, por sus siglas en inglés, Phase Change Materials) tienen la capacidad de reducir la variación de temperatura, debido a su capacidad para absorber y liberar energía térmica al ambiente. El principio de su funcionamiento consiste en cambiar su estado, de acuerdo con la temperatura del entorno, absorbiendo y almacenando energía, sufriendo un cambio de estado sólido a estado líquido, mientras que la temperatura aumenta; sin embargo, posee la capacidad de liberar dicha energía previamente almacenada cuando la temperatura disminuye, sufriendo en este caso un cambio de estado líquido a estado sólido.^[4]

Es por eso que en esta investigación se llevó a cabo una investigación que incluyó un material compuesto por cemento sulfoaluminoso, con 50% de materiales cementicios suplementarios (escoria de alto horno y ceniza volante), con los cuales se elaboraron pastas (cemento + material de remplazo + agua) a las cuales se le agregaron materiales de cambio de fase. Las muestras fueron evaluadas mecánicamente (resistencia a compresión) a diferentes edades, para luego ser caracterizadas, analizando sus productos de hidratación y su conductividad térmica. En este contexto, la investigación se enfocó en lograr un material más ecológico que el CPO, que brinde confort térmico en las edificaciones, mientras se reduce la demanda energética de calefacción y enfriamiento.

2. ANTECEDENTES

La producción mundial de cemento ha crecido muy rápidamente en los últimos años y, después de los combustibles fósiles y el cambio en el uso de la tierra, es la tercera fuente de emisiones antropogénicas de dióxido de carbono. Las emisiones globales de este proceso en 2018 fueron de 1.50 ± 0.12 Gt de CO₂, equivalentes a aproximadamente el 4% de las emisiones de los combustibles fósiles.^[5, 6] La producción mundial de cemento en 2017 se estimó en aproximadamente 4.1 billones de toneladas. Según las perspectivas económicas mundiales del Fondo Monetario Internacional, el crecimiento mundial en 2018 se estima que debió de estar entre los 3,7%, y se proyecta que crezca en 3,5% en 2019 y 3,6% en 2020.^[7] Actualmente México ocupa el lugar 15 de los países más productores con 42.34 Mt en el 2018. Se espera que la producción mundial aumente a 4.83 billones de toneladas métricas en 2030.^[8-10]

En cuanto al panorama de generación eléctrica en México en el 2017, según el Sistema de Información Energética de la Secretaría de Energía (SENER), en dicho año se tuvo un consumo de electricidad en el país de 2 569 373.9 GWh, con un consumo per-cápita de 2103.995 kWh/hab. Debido a que el factor de emisión en el mismo año fue ubicado en 0.582 toneladas de CO₂/MWh^[11], se calcula que aproximadamente 1495 millones de toneladas de CO₂ fueron emitidas debido al consumo de energía eléctrica en el país.^[12, 13]

2.1. Cemento sulfoaluminoso (CSA)

La industria cementera produce CO₂ por dos vías: por la conversión de carbonato de calcio a óxido de calcio en el interior del horno, y porque necesita calcinar una gran cantidad de combustibles fósiles para lograr calentar los hornos a los casi 1500°C, necesarios para formar los componentes del clinker^[14]. Como consecuencia de estas emisiones en la producción tradicional de cemento Portland, y por hecho de que los pronósticos proyectan una multiplicación de su

producción y consumo, se están realizando grandes esfuerzos para reemplazar el cemento Portland tradicional.

Los CSA son conocidos desde la patente de Alexander Klein en 1963; si bien no se usan ampliamente en Europa y los EE. UU., se han producido, usado y estandarizado en China durante aproximadamente 30 años como aglomerante para el concreto en puentes, proyectos de prevención de fugas y filtraciones, tuberías de concreto, prefabricados (por ejemplo, vigas y columnas), elementos de concreto pretensado, capas impermeables, productos de cemento reforzado con fibra de vidrio, construcción a baja temperatura y shotcrete^[15].

Estos cementos están recibiendo cada vez más atención porque prometen proporcionar una alternativa, con una reducción en las emisiones de CO₂, al cemento Portland. Comparado con la alita (silicato cálcico hidratado existente en los clinkers de los cementos Portland), que libera 0.578 g CO₂ por g producido, el clinker del sulfoaluminoso libera solo 0.216 g de CO₂ por g. La temperatura de fabricación utilizada para producir clinker de CSA es generalmente de 1250°C, aproximadamente 200°C más baja que la utilizada para el clinker de cemento Portland. Cabe señalar que el clinker de CSA requiere menor energía para su molienda, lo que reduce el consumo de energéticos.

Los cementos CSA contienen ye'elimita ($C_4A_3\hat{S}$) como constituyente principal (30–70%), la cual se introdujo, como una fase del cemento por Klein, que se empleó como una adición expansiva o de retracción compensadora para los aglutinantes de cemento, por lo que adicional a la reducción de CO₂, las reacciones de hidratación del $C_4A_3\hat{S}$ con los sulfatos de calcio inician rápidamente para formar etringita (AFt), hidrato principal, que contribuye a la resistencia acelerada de los cementos sulfoaluminosos^[15, 16].

2.1.1. Materias primas y fabricación

El clinker CSA se puede producir a partir de piedra caliza, bauxita y sulfato de calcio (anhidrita o yeso). En general, se puede aplicar el mismo proceso de producción que para el clinker de cemento Portland, ya sea en horno o en hornos

rotatorios utilizando una temperatura de clinkerización entre 1250 y 1350°C (ver Figura 1).

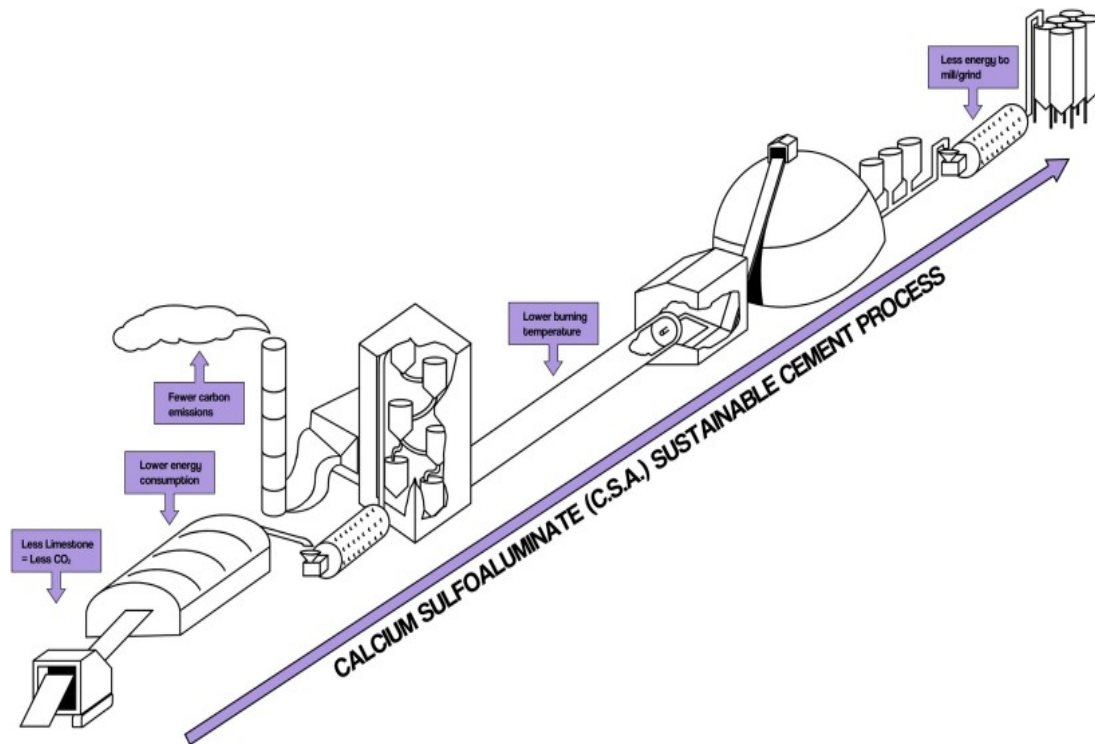


Figura 1. Esquema del proceso de producción del cemento sulfoaluminoso.^[17]

Dependiendo de la composición de la materia prima, los clinkers CSA pueden contener varias fases hidráulicas como belita, aluminoferrita de calcio, anhidrita en exceso o cal libre, y aluminatos de calcio. Para aumentar la reactividad de la fase belita, que es responsable del desarrollo de las resistencias tardías de los cementos sulfoaluminosos, se pueden agregar ingredientes secundarios a la materia prima. Por lo general, aproximadamente entre el 15 y el 25% en peso de yeso se intercalan con el clinker para un tiempo de fraguado óptimo, desarrollo de la resistencia y estabilidad del volumen ^[15].

2.1.2. Hidratación del cemento sulfoaluminoso

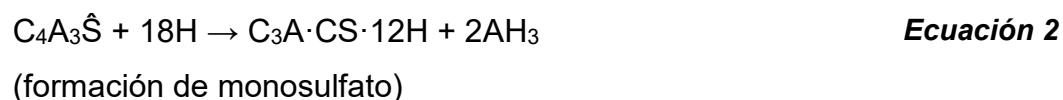
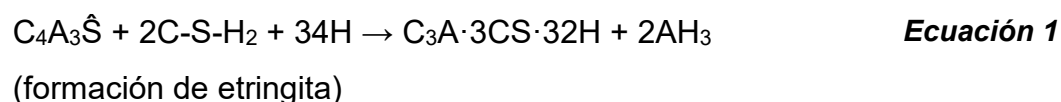
El cemento CSA es un aglomerante de alto rendimiento caracterizado por un rápido endurecimiento y estabilidad dimensional, así como una alta resistencia química y una reducción de la contracción. La hidratación de los CSA depende

principalmente de la cantidad y reactividad del sulfato de calcio agregado, así como del tipo y cantidad de fases menores presentes. Dicho sulfato de calcio junto al $C_4A_3\hat{S}$ generan rápidamente, además del hidróxido de aluminio, partículas de etringita no expansivas que se desarrollan en forma de grandes cristales prismáticos responsables de una resistencia mecánica elevada. Las características más relevantes del proceso de hidratación son: una alta velocidad de reacción y estabilidad; un considerable consumo de agua libre y una reducción de la porosidad capilar ^[18, 19].

2.1.3. Reacciones y productos de hidratación

En comparación con el CPO, los cementos a base de sulfoaluminato de calcio reaccionan más rápido y la mayor parte de la evolución del calor de hidratación ocurre entre 2 y 12 h. En las primeras horas las reacciones están dominadas por hidratación con calcio, aluminio y sulfatos, con un pH de alrededor de 10-11. Cuando se agota el sulfato de calcio, la concentración de sulfato disminuye, lo que aumenta el pH a alrededor de 12.5–12.8.^[19]

El principal producto de hidratación del CSA es la etringita, que precipita junto con $Al(OH)_3$ amorfo hasta que el sulfato de calcio se consume después de aproximadamente 1-2 días de hidratación. Posteriormente, se forma el monosulfato.



En presencia de belita, la strätlingita se presenta como un producto de hidratación adicional.



La microestructura del cemento es bastante densa incluso después de 16 h de hidratación, con poco espacio de poros disponible a una edad de 28 días.^[19] (Figura 2)

Dependiendo de las fases menores presentes en los cementos CSA, pueden ocurrir otros productos de hidratación, como las fases C-S-H, monocarboaluminato, gibbsita o hidrogranate.

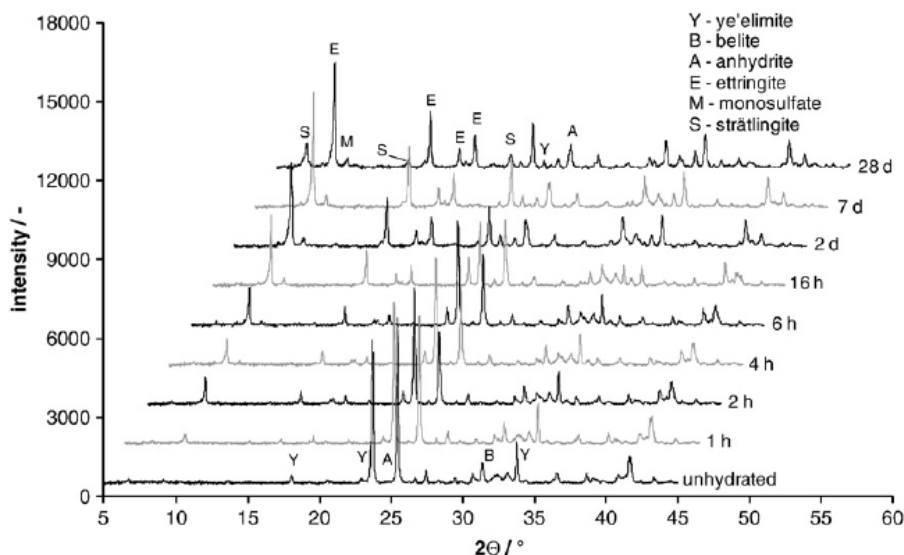


Figura 2. Análisis de difracción de rayos X de CSA. Muestra no hidratada y después de 1, 2, 4, 6, 16 h, 2, 7, 28 días de hidratación.^[19]

2.1.4. Propiedades

Los tiempos de fraguado de los cementos CSA dependen de su contenido de ye'elimita, el tipo y el contenido de las fases menores, y la cantidad y reactividad del sulfato de calcio agregado. Los valores típicos son entre 30 min y 4 h. En comparación con el cemento Portland, los cementos CSA en general alcanzan mayores resistencias tempranas y tardías. Los cementos CSA muestran una contracción química, que se relaciona con el hecho de que la densidad aparente del agua unida en las fases hidratadas, como la etringita, es mayor que la densidad del agua libre. Los cementos CSA poseen una contracción química teórica de aproximadamente 11 cm³/g después de 28 días, mientras que el cemento Portland alcanza aproximadamente 4-5 cm³/g. También se debe tener

en cuenta que la expansión puede ocurrir si se forma etringita en cantidades razonables después del fraguado, lo que puede ser activado por la cantidad de sulfato de calcio agregado. El óxido de calcio y el hidróxido de calcio aceleran la formación de etringita, y también pueden conducir a la expansión.

La durabilidad de los materiales de construcción hechos de cementos CSA, hasta el momento, todavía sigue en estudio, pero hasta la fecha se ha reportado un comportamiento similar al presentado por el cemento Portland; sin embargo, se necesitan más datos sobre el comportamiento a largo plazo^[20]. Los concretos basados en CSA pueden exhibir una alta resistencia a los ciclos de congelamiento-descongelamiento, a los ataques de agua marina, así como a los sulfatos, cloruros, magnesio y sales de amonio; gran parte de esta resistencia podría deberse a las densas estructuras de poros desarrolladas por los cementos CSA. Las mediciones de la porosidad por porosimetría de intrusión de mercurio han revelado que los cementos CSA hidratados exhiben poros capilares de tamaño promedio inferior a 25 nm y solo un contenido menor de poros más grandes que forman una red de poros interconectados, lo que lleva a una alta impermeabilidad. ^[15]

2.2. Materiales cementicios suplementarios (MCS)

El alto costo de la bauxita presenta un desafío económico para los cementos CSA, lo que los hace más caros que los CPO. Con el fin de reducir los costos y la cantidad de CO₂ atribuida a la producción de CSA, se pueden mezclar con materiales cementicios suplementarios (MCS) como los subproductos industriales (por ejemplo, escoria o cenizas volantes).

En algunas regiones y para diferentes aplicaciones, el cemento Portland ha sido reemplazado por cemento con MCS, mientras que el clinker de cemento Portland sigue siendo el material básico de estos cementos.^[3]

2.2.1. Escoria de alto horno

Según el ACI 116R-00 ^[21], que dicta la terminología del cemento y el concreto, la escoria de alto horno es un subproducto no metálico, compuesto principalmente por silicatos y aluminosilicatos de calcio y otras componentes

minoritarios, que se genera simultáneamente con la fusión del mineral de hierro en un alto horno.

La composición química de la escoria fundida de alto horno depende de los minerales de hierro, de las cenizas del coque utilizado como combustible y de los óxidos de los fundentes empleados. La combinación de los óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) y óxidos básicos (CaO y MgO), y la formación de los constituyentes de la escoria ocurre mediante la fusión a alta temperatura ($\sim 1600^\circ\text{C}$) y el enfriamiento del material fluido desde 1400°C hasta temperatura ambiente.

Estos subproductos industriales están constituidos tanto por fases vítreas como cristalinas. Las escorias con altos contenidos en material vítreo son de naturaleza más ácida. Existen diferentes procesos de granulación que tienen como objetivo conseguir una escoria con una elevada proporción de fase vítrea, por lo que una escoria granulada normal tiene un contenido en materia vítrea entre el 85-95% en peso.^[22]

Se ha reportado que la adición de escoria de alto horno a las mezclas de cemento evidencia una evolución del calor de hidratación menor a la que normalmente presenta una mezcla de cemento simple y se relaciona con un mayor requerimiento de agua y a la menor disponibilidad de iones Ca^+ para la formación del hidróxido de calcio y del C-S-H.^[23] Esta reducción del calor de hidratación puede prevenir el agrietamiento.

Se ha reportado que el contenido medio y elevado de escoria puede generar bajas resistencias iniciales, pero con el transcurso de la hidratación y la reacción de la adición se llega a producir una matriz más densa y homogénea^[24]. En general, la escoria presenta hasta los 3 días una baja contribución a la resistencia mecánica; y esta se incrementa a partir de los 7 días, y una contribución considerablemente mayor a edades posteriores. Con el curado a alta temperatura, se acelera la ganancia de resistencia de la escoria, debido a que los hidróxidos alcalinos del cemento tienen mayor solubilidad y en consecuencia se incrementa la reacción inicial de la adición. Sin embargo, cuando la escoria es muy fina, no es necesario activarla térmicamente para

aumentar la resistencia inicial, debido a que el menor tamaño de partículas produce un aumento de la velocidad de hidratación, debido a que se dispersan dentro de la matriz cementante produciendo un gran número de sitios de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación del cemento, de manera que se acelera su reacción inicial [25].

2.2.2. Ceniza volante clase F

Las cenizas volantes son los residuos de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas. Estos residuos volátiles son obtenidos a lo largo del trayecto de los gases de la combustión del carbón que son evacuados por la chimenea de la caldera. Las propiedades de estas cenizas varían ampliamente según el tipo de carbón, las condiciones de operación usadas, el grado de pulverización y el tipo de colectores empleados.[26]

Según la ASTM C618-03 [27], existen tres tipos de cenizas volantes: clase N, clase C y clase F. Las cenizas volantes clase F normalmente se producen de la combustión de antracitas o carbones bituminosos, con un contenido mínimo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ del 70% en peso; esta presenta propiedades puzolánicas (capacidad para reaccionar con el hidróxido de calcio) y son las que se generan en México, por el tipo de carbón con el que se cuenta.

La ceniza volante en los CPO puede funcionar como rellenos de poros (microfiller) y como puzolana. El efecto de relleno se debe en parte a la presencia de sitios de nucleación adicionales relacionados con las superficies proporcionadas por los MCS. Además, la relación efectiva de agua/cemento se incrementa en una relación constante de agua/sólido, lo que resulta en una mayor hidratación del cemento; la cantidad de agua necesaria para obtener la consistencia normal es menor, gracias a la forma esférica y la granulometría de las cenizas se permite un mejor acomodamiento de la mezcla. El alto pH en la solución de poros del cemento permite la disolución (relativamente lenta) de las cenizas volantes, y la reacción de las cenizas volantes con la portlandita conduce a la formación de C-S-H adicional [28].

El efecto de relleno es importante a edades tempranas, ya que las cenizas volantes muestran poca reacción hasta los 7 días. En comparación con el cemento, las mezclas con adiciones de cenizas presentan mejor contribución a la resistencia después de los 13 días, debido a la influencia ejercida por la ceniza sobre el aluminato tricálcico (C_3A) y el ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), fases presentes en el clinker, reduciendo el calor liberado y estimulando la formación de silicatos hidratados.^[26, 28]

Las soluciones de poro de los cementos CSA generalmente tienen un pH más bajo que el CPO en los primeros tiempos de hidratación, lo que implica que se espera que la disolución de las cenizas volantes se produzca incluso más lentamente que en los sistemas de CPO. Además, la portlandita, el componente principal con el que reacciona la ceniza volante para dar paso a la reacción puzolánica, para formar nuevos geles de C-S-H resultando en concretos con mejores propiedades físicas y mecánicas^[29], generalmente no se forma durante la hidratación de los cementos CSA, como se aprecia en las ecuaciones anteriormente expuestas (Ecuación 1, 2 y 3), pues se forma $Al(OH)_3$ y no $Ca(OH)_2$, lo que conoce por portlandita. Sin embargo, en el caso de que el C-S-H esté presente en el cemento CSA hidratado, podría suministrar iones de calcio al transformarse en un C-S-H con una menor proporción de Ca/Si como se observa en los cementos Portland mezclados con cenizas volantes.

Las cenizas volantes promueven la formación temprana de etringita en los cementos CSA, mientras que la strätlingita se observa solo después de 180 días con una relación agua/cemento alta, lo que se interpreta como una reacción muy limitada de las cenizas volantes.^[28]

2.3. Materiales de cambio de fase (PCM)

Los materiales de cambio de fase son aquellos que pueden almacenar una gran cantidad de energía en forma de calor latente (cantidad de energía requerida para cambiar la materia de un estado a otro) permitiendo mantener una temperatura constante sin fluctuaciones o variaciones en la misma.^[4] El PCM más comúnmente usado es agua/hielo, pero debido a que el punto de

congelación del agua es 0°C , lo hace inadecuado para la mayoría de las aplicaciones de almacenamiento de energía térmica.^[30]

De entre los posibles cambios de fase, el más interesante es el de sólido a líquido, ya que, aunque la cantidad de energía almacenada es inferior al de otros cambios de estado, como por ejemplo el de sólido a gas, la variación de volumen es menor (ver Figura 3).

Los PCM líquido-sólido más comunes en el rango de temperaturas de 20°C a 80°C son las ceras de parafina, sales hidratadas, mezclas eutécticas y ácidos grasos ^[31].

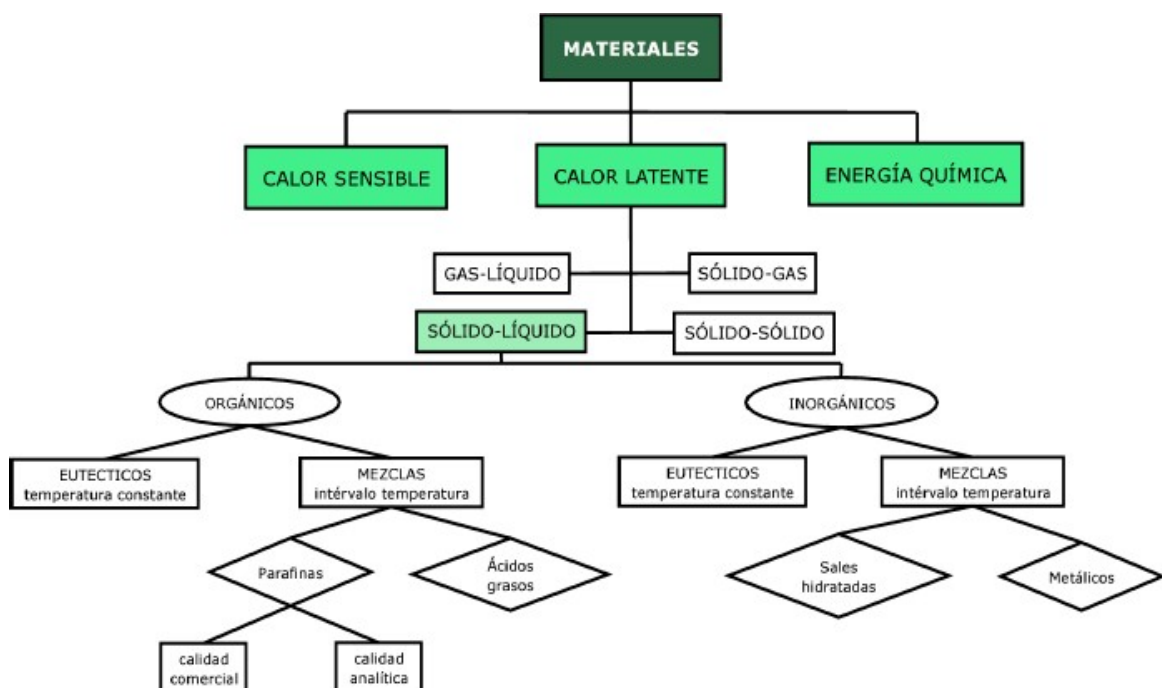


Figura 3. Clasificación de las PCM según su composición.^[32]

De acuerdo con lo reportado por Abhat en el Primer Seminario de Almacenamiento de Energía Solar en 1978, las ceras de parafina presentan la mitad del calor latente que tienen las sales hidratadas, sin embargo, estas últimas tienen algunas desventajas como las bajas temperaturas de fusión o la corrosión en contacto con metales. En las mezclas eutécticas intervienen dos componentes con punto de fusión más bajo que el que poseen los compuestos individualmente, esto hace que la mezcla alcance el punto de congelación más bajo posible y ambos se solidifiquen a esa temperatura eutéctica; son algo

complicadas de preparar y manejar. Los ácidos grasos tienen un calor latente muy similar al de las parafinas, pero son más caros. En particular, los compuestos orgánicos, en contraposición a los inorgánicos, no presentan problemas de subenfriamiento y son más estables, lo que los hace más recomendables [32].

El producto que se empleó en este trabajo de investigación fue el Micronal 24D proporcionado por Microtek Laboratories, Inc. (ver Tabla 1), el cual es un PCM acrílico. Se utiliza principalmente como un componente funcional en espumas, materiales de construcción y sistemas de gestión térmica, para la regulación de la temperatura, mejorar el confort y las condiciones climáticas.

Tabla 1. *Propiedades generales del Micronal 24D de acuerdo a su ficha técnica.*^[33]

APARIENCIA	Color blanco a ligeramente blanquecino
FORMA	Polvo blanco seco ($\geq 98\%$ de sólidos)
TAMAÑO DE PARTÍCULA	50 - 300 micras
PUNTO DE FUSIÓN	24°C, $\pm 2^\circ\text{C}$
CALOR DE FUSIÓN	$\geq 97 \text{ J/g}$
ESTABILIDAD CON EL INCREMENTO DE LA TEMPERATURA	Extremadamente estable: menos del 1% de fuga típicamente cuando se calienta a 200°C
CICLO TÉRMICO	Múltiple

2.4. HIPÓTESIS

La adición de partículas de materiales de cambio de fase a las pastas de cemento sulfoaluminoso con materiales cementicios suplementarios, proporcionará un material de recubrimiento con ventajas ecológicas y económicas, al contribuir a la reducción del uso de combustibles fósiles.

2.5. OBJETIVOS

General:

Obtener un material con cemento sulfoaluminoso, materiales cementicios suplementarios y materiales de cambio de fase con un aislamiento térmico que supere en un 10% a los recubrimientos convencionales.

Específicos:

- Producir un material con 50% de cemento sulfoaluminoso y 50% de materiales cementicios suplementarios y materiales de cambio de fase.
- Evaluar propiedades mecánicas a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado bajo agua.
- Caracterizar las muestras por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.
- Evaluar aislamiento térmico de las pastas a través de un medidor que permite obtener conductividad térmica, difusividad térmica y medidas de calor específicas.

3. EXPERIMENTACIÓN

En esta sección se concentran los detalles de la experimentación realizada durante este trabajo de investigación. Se describe la caracterización y el procesamiento de la materia prima para la fabricación de las pastas de cemento, el diseño de los diferentes sistemas y la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para analizar el efecto de los diferentes materiales utilizados en las propiedades, microestructura y matriz de los productos de hidratación.

3.1. Metodología experimental

Las variables involucradas en la experimentación fueron:

- Nivel de reemplazo del cemento sulfoaluminoso (50% en peso de reemplazo de EAH y CV con diferentes porcentajes).
- Porcentaje de material de cambio de fase utilizado (de 1 hasta 5% en peso).
- Tiempos de hidratación (1, 3, 7, 14, 28 y 90 días).

De manera general, la Figura 4 muestra un diagrama que resume la metodología experimental empleada para el desarrollo de este trabajo de investigación.

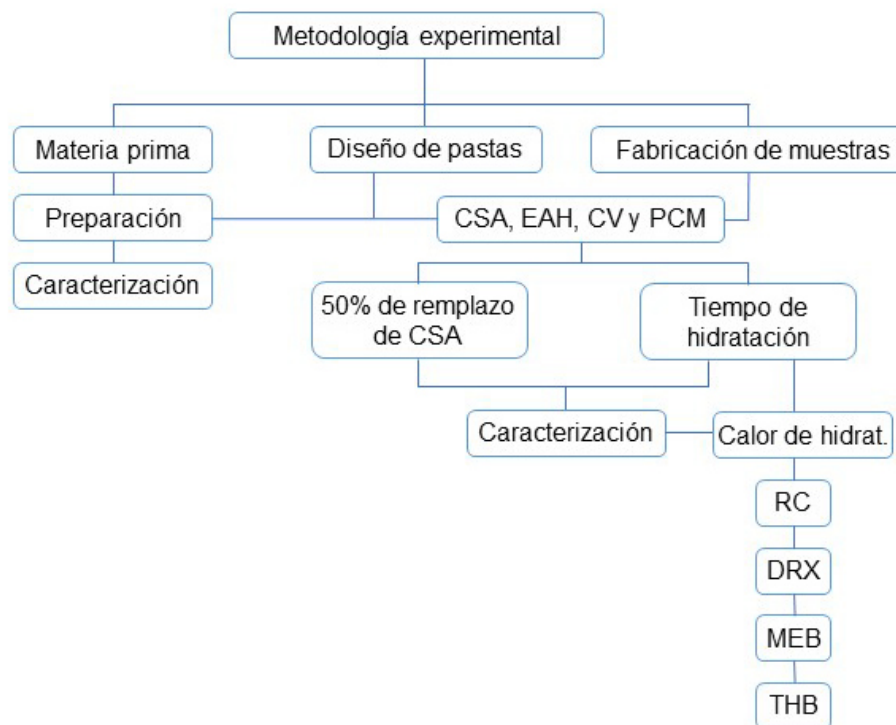


Figura 4. Diagrama general de la metodología experimental utilizada.

3.2. Materia prima

La materia prima utilizada para la fabricación de las muestras fue:

- Cemento sulfoaluminoso: proveniente de Cemento Fraguamax de Cementos Chihuahua.
- Ceniza volante: proporcionada por CEMEX Monterrey proveniente de la carboeléctrica de Nava, Coahuila.
- Escoria de alto horno: proporcionada por Altos Hornos de México (AHMSA), Monclova, Coahuila.
- Materiales de cambio de fase: Micronal 24D proveniente de Mictrotek Laboratories, inc. Ohio, USA.
- Agua bidestilada: Para la preparación de las muestras se utilizó agua bidestilada con la finalidad de evitar la interferencia de otros iones en la solución de poros de la pasta.

3.2.1. Caracterización de la materia prima

3.2.1.1. Cemento sulfoaluminoso

Para estandarizar el tamaño de partícula del cemento se tamizó con una malla No. 200, todas las partículas poseían un tamaño inferior a 75 μm , utilizando el equipo mostrado en la Figura 6. Se analizó su composición química por Fluorescencia de Rayos X (FRX), para identificar fases por Difracción de Rayos X (DRX) y para observar su morfología se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3.2.1.2. Ceniza volante

Para el caso de la ceniza volante, también se llevó a cabo un tamizado (Figura 6), ya que la distribución granulométrica del material no era la adecuada para su uso en las pastas, por lo tanto, se estandarizó el tamaño de partícula tamizando el material con la malla No. 200, menor a 75 μm . Del polvo obtenido, al igual que al cemento, se analizó su composición química por FRX, para identificar fases por DRX y para observar su morfología por MEB.

3.2.1.3. Escoria de alto horno

Para preparar la escoria se realizó inicialmente un secado a 120°C, para eliminar la humedad del material. Posteriormente, se llevó a un molino de bolas para obtener un tamaño de partícula adecuado que pudiera pasar en su totalidad por la malla No. 200 (menor a 75 μm); se hizo una molienda preliminar para determinar el tiempo de molienda, la primera carga se molió por 1 hora, luego de tamizar se realizó una segunda molienda con el material que no pasó por el tamiz por 1 hora más (Figura 5 y Figura 6). Una vez obtenida el tamaño adecuado de la escoria se caracterizó mediante FRX para obtener su composición química, para conocer las fases presentes en el material y conocer el contenido de fases amorfas y cristalinas por DRX, y para observar su morfología se utilizó MEB.



Figura 5. Molino de bolas



Figura 6. Ro-Tap o tamizador de laboratorio.

3.2.1.4. Materiales de cambio de fase

El material de cambio de fase fue caracterizado mediante MEB donde se observó su morfología, además de hacer un acercamiento para conocer el tamaño promedio de partícula. Se utilizó Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) para realizar análisis puntuales.

3.3. Diseño de las pastas de cemento

Posterior al procesamiento y caracterización de la materia prima se realizaron pruebas preliminares para analizar el comportamiento de los materiales cementicios suplementarios en las pastas de cemento sulfoaluminoso, sin la adición de materiales de cambio de fase (Tabla 2). En base a estos resultados se llevó a cabo el diseño definitivo de las pastas. De acuerdo a trabajos anteriores, se tomó la decisión de reemplazar al cemento sulfoaluminoso en un 50%.

Tabla 2. Mezclas preliminares.

%	CSA	EAH	CV	a/s
O	100	-	-	
E	50	50	-	0.40,
C	50	-	50	0.45 y
CE	50	25	25	0.50
EC	50	37.5	12.5	

Las pruebas preliminares se realizaron variando el porcentaje de EAH, CV y la relación agua/sólido. Para determinar las mejores mezclas se observó su trabajabilidad, fluidez, porosidad y resistencia a la compresión, además de medir su calor de hidratación.

Los porcentajes de EAH y CV se decidieron en base al remplazo de CSA. Para los sistemas binarios los contenidos de EAH y CV se fijaron en consecuencia del porcentaje de remplazo. Para el diseño de los sistemas ternarios, se tuvo en cuenta el desempeño de las mezclas binarias e investigaciones anteriores [28, 37-39], donde se investigaron mezclas de hasta 40% de EAH y 20% de CV, se fijaron porcentajes de 25% de EAH y 25% de CV, y se estableció otro sistema con 37.5% de EAH y 12.5% de CV considerando que al aumentar la relación de reemplazo de la CV la cantidad de gel C-S-H disminuye producto a la reducción de la relación Ca/Si en la mezcla,.

La Tabla 3 muestra los sistemas definitivos incluyendo los niveles de reemplazo de EAH y CV para cada sistema, además de los sistemas con adiciones de PCM. La selección del porcentaje de PCM a utilizar se realizó tomando en cuenta estudios anteriores donde se utilizan porcentajes superiores al 10%, en caso de PCM en polvo^[40]. Teniendo en cuenta el costoso precio de las mismas se decidió reducir la cantidad a utilizar a porcentajes de 1, 3 y 5% en peso.

La relación agua/sólido registrada en varias investigaciones previas [41, 42] fue de 0.50, en mezclas cuyo único material de partida fue el CSA. Considerando que las pastas se analizaron con una sustitución del 50% del cemento por materiales cementicios suplementarios que le permiten a la mezcla un mejor acomodamiento, se decidió reducir la relación a/s a 0.40, para obtener mejores contribuciones a las resistencias mecánicas.

Tabla 3. *Sistemas definitivos con niveles de remplazo.*

%	CSA	EAH	CV	PCM
0	100	-	-	-
P1	99	-	-	1
P3	97	-	-	3
P5	95	-	-	5
E	50	50	-	-
EP1	50	49	-	1
EP3	50	47	-	3
EP5	50	45	-	5
C	50	-	50	-
CP1	50	-	49	1
CP3	50	-	47	3
CP5	50	-	45	5
CE	50	25	25	-
CEP1	50	24.5	24.5	1
CEP3	50	23.5	23.5	3
CEP5	50	22.5	22.5	5
EC	50	37.5	12.5	-
ECP1	50	37	12	1
ECP3	50	36	11	3
ECP5	50	35	10	5

3.4. Fabricación de las pastas de cemento

Con el nivel de remplazo, los porcentajes de EAH y CV, porcentajes de PCM y la relación agua/sólido se procedió a la fabricación de las muestras siguiendo la metodología siguiente:

- a) Se prepararon las proporciones en peso del material a utilizar en cada mezcla, considerando los porcentajes fijados, incluyendo la cantidad de agua a utilizar (ver Figura 7).
- b) Se homogenizaron los materiales en polvo en la mezcladora eléctrica Hamilton Beach Eclectrics Stand mixer 400W (Figura 8) durante 30 segundos, para garantizar la distribución homogénea de las partículas en la mezcla.
- c) Siguiendo la norma ASTM C305-06 ^[43] se procedió al mezclado con los pasos siguientes:
 - c.1) Se colocó toda el agua de mezcla en el contenedor de la mezcladora.
 - c.2) Se añadieron los polvos al agua y se dejó reposar 30 segundos para la absorción del agua.

- c.3) Se puso en marcha la mezcladora a velocidad lenta durante 30 segundos.
- c.4) Se detuvo el mezclado durante 15 segundos y durante este tiempo se desprendió la mezcla acumulada en las paredes del contenedor.
- c.5) Se puso en marcha la mezcladora a velocidad media durante 60 segundos para finalizar el mezclado.
- d) Se vació la mezcla en moldes de acrílico de 2.5 x 2.5 cm (ver Figura 9) y de 90 mm x 60 mm x 5 mm (Figura 10), a los cuales se les aplicó desmoldante con antelación, para evitar la adherencia del material.



Figura 7. Proporciones en peso.



Figura 8. Mezcladora Hamilton Beach.



Figura 9. Moldes de acrílico para muestras de 2.5 x 2.5 cm.



Figura 10. Moldes de acrílico para muestras de 90 mm x 60 mm x 5mm.

- e) Luego de 24 horas se desmoldaron las muestras y se colocaron en la cámara de curado bajo agua sobresaturada con hidróxido de calcio.
- f) Finalmente se procedió a la caracterización de las muestras a un tiempo de curado de 1, 3, 7, 14 y 28 días.

El vaciado, desmolde y curado se realizó de acuerdo con las normas ASTM C31/C31M-08b ^[44] y ASTM C172-99 ^[45].

3.5. Caracterización de las muestras

3.5.1. Calor de Hidratación

El calor de hidratación se midió con la ayuda de una cámara semiadiabática y una interfaz que nos permitió hacer la conexión de un termopar al equipo de cómputo, el cual graficó las mediciones a través del software LabVIEW SignalExpress 2011(Figura 11). El control se ejecutó de la siguiente manera:

- a) Se realizó el mezclado de las muestras sin adición de PCM.
- b) Se colocaron en la cámara y se insertó el termopar dentro de la mezcla fresca.
- c) Se midió la temperatura en un rango de 0 a 12 horas.



Figura 11. Cámara semiadiabática con termopar en conexión con equipo de cómputo.

3.5.2. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión de las muestras fue evaluada una vez cumplidos los tiempos de curado anteriormente mencionados (1, 3, 7, 14, 28 y 90 días), siguiendo la norma ASTM C109/C109M-08 ^[46]. Los ensayos fueron realizados en el laboratorio de materiales avanzados perteneciente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en una máquina de compresión ELE International modelo 1913B0001 (Figura 12) con una capacidad de carga de 250 kN, una velocidad de aplicación de carga constante de 0.95 kN/s, y un límite de falla del 15%. El procedimiento fue el siguiente:

- a) Se ensayaron cuatro cubos por mezcla con los parámetros mencionados.
- b) Se midieron las dimensiones de los cubos con un Vernier digital y se calculó el área de las caras de contacto donde se aplicó la carga.
- c) Las mediciones obtenidas del equipo se promediaron, por tipo de muestra, para obtener un valor medio de cada mezcla.

Los residuos de los centros de las muestras fueron sumergidos en alcohol isopropílico para detener las reacciones de hidratación. Luego de 3 días se secaron a 60°C para eliminar la humedad remanente ^[47], y así proceder con ellos al resto de la caracterización (Figura 13).



Figura 12. Máquina de compresión ELE International (izquierda) y muestra ensayada (derecha).

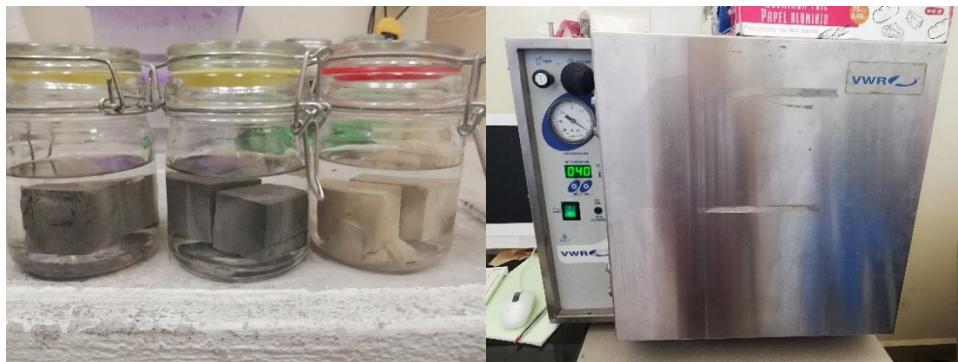


Figura 13. Muestras sumergidas en alcohol isopropílico (izquierda). Estufa a 60°C (derecha).

3.5.3. Conductividad térmica

La conductividad térmica es una propiedad física que describe la capacidad de un material de transferir calor por conducción, en otras palabras, la capacidad para permitir el paso de la energía o temperatura de un lado a otro.

Para el caso de los materiales de construcción, de la Norma Oficial Mexicana NOM-020-ENER-2011 ^[48], se pudieron obtener valores típicos de conductividad y aislamiento térmico para algunos materiales y concretos en función de su densidad como los presentados en la Tabla 4, que funcionaron de comparativa para los valores obtenidos de las probetas de esta investigación.

Tabla 4. Valores de conductividad y aislamiento térmico de diversos materiales.

Material	Densidad (kg/m ³)	Conductividad térmica (W/mK)	Aislamiento térmico (m ² K/W)
Piedra			
- Caliza	2180	1.400	-
- Granito	2600	1.500	-
- Arenisca	2000	1.300	-
Aplanados			
- Yeso	800	0.372	-
- Mortero de cal exterior	-	0.872	-
- Mortero de cal interior	-	0.698	-
Bloque de concreto (20cm de espesor, 2 ó 3 huecos)	1700	-	0.180
Concreto			
- Armado	2300	1.740	
- Ligero al exterior	1250	0.698	
- Ligero al interior	1250	0.582	

Adicionalmente, según la norma mexicana NMX-C-460-ONNCCE-2009 ^[49], se establece la resistencia térmica (Tabla 5) que debe tener un elemento constructivo en dependencia de la zona térmica a la cual pertenezca en la República Mexicana (Figura 14).



Figura 14. Zonas térmicas de la República Mexicana ^[49].

Tabla 5. Resistencia térmica que debe tener un elemento constructivo de la envolvente según su zona térmica ^[49].

Zona térmica No.	Techos m ² K/W (ft ² h°F/BTU)			Muros m ² K/W (ft ² h°F/BTU)			Entrepisos Ventilados m ² K/W (ft ² h°F/BTU)		
	Miníma	Habitabilidad	Ahorro de Energía	Miníma	Habitabilidad	Ahorro de Energía	Miníma	Habitabilidad	Ahorro de Energía
1	1,40 (8,00)	2,10 (12,00)	2,65 (15,00)	1,00 (5,70)	1,10 (6,00)	1,40 (8,00)	NA	NA	NA
2	1,40 (8,00)	2,10 (12,00)	2,65 (15,00)	1,00 (5,70)	1,10 (6,00)	1,40 (8,00)	0,70 (4,00)	1,10 (6,00)	1,20 (7,00)
3A , 3B 3C	1,40 (8,00)	2,30 (13,00)	2,80 (16,00)	1,00 (5,70)	1,23 (7,00)	1,80 (10,00)	0,90 (5,00)	1,40 (8,00)	1,60 (9,00)
4A , 4B 4C	1,40 (8,00)	2,65 (15,00)	3,20 (18,00)	1,00 (5,70)	1,80 (10,00)	2,10 (12,00)	1,10 (6,00)	1,80 (10,00)	1,90 (11,00)

Considerando los datos de la normativa, en esta investigación la conductividad térmica fue medida con la ayuda de un equipo Linseis THB-1, presentado en la Figura 15, con un sensor THB6K58 de un largo de 12.5 mm, utilizando el software Linseis Thermal Analysis.

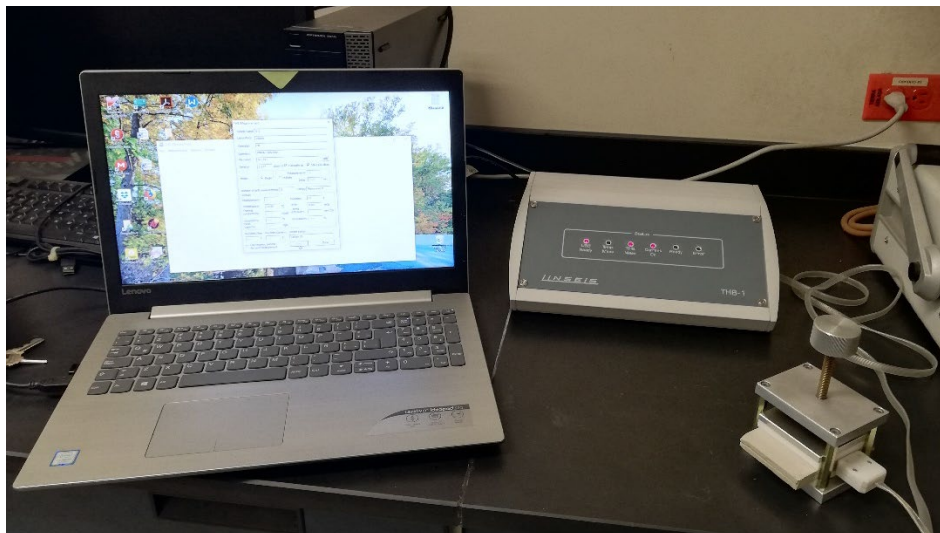


Figura 15. Linseis Transient Hot Bridge-1.

Se realizaron mediciones de cada mezcla con las probetas de 90 mm x 60 mm x 5 mm (2 placas por mezcla) a las edades anteriormente mencionadas (1, 3, 7, 14 y 28 días), a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. Los pasos seguidos para ello fueron:

- a) Retirar las probetas (Figura 16) de la cámara de curado, dejando secar por 15 minutos.
- b) Garantizar que la superficie de contacto con el sensor estuviera lo más plana, limpia y seca posible.
- c) Colocar ambas placas con el sensor entre ambas, en el portamuestras.
- d) Establecer en el software parámetros como conductividad y difusividad térmicas control y la densidad.
- e) Ejecutar la medición garantizando que al final de la misma el estatus del sensor marcara *Sensor OK*.



Figura 16. Probetas de 90 mm x 60 mm x 5 mm.

3.5.4. Difracción de rayos X

Una vez que las muestras se secaron, parte de esos residuos se sometieron a un proceso de molienda, con un mortero de ágata (Figura 17), hasta alcanzar un tamaño de grano capaz de pasar por el tamiz 200 (menor a 75 μm), y así proceder a su caracterización por difracción de rayos X.



Figura 17. Mortero de ágata.

Las muestras seleccionadas fueron los sistemas con 3% de PCM en peso, como valor promedio del resto de los sistemas, determinando así las fases cristalinas resultantes de las diferentes mezclas. Se utilizó un difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean (Figura 18) con radiación monocromática y detector $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operado a 45 kV y 40 mA.

Las condiciones del análisis fueron las siguientes: rango de 2θ de 5 a 90° , tiempo de paso de 0.5 segundos y tamaño de paso de 0.2.



Figura 18. Difractómetro PANalytical modelo Empyrean

3.5.5. Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio TESCAN MIRA 3 (Figura 19), por medio del cual se pudieron obtener las micrografías de las muestras, utilizando electrones retrodispersados y se incluyó un análisis químico de los productos de reacción mediante espectroscopía por dispersión de energía. Las micrografías se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 15 keV y los EDS se realizaron con un tiempo de medición de 60 segundos para cada uno.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3.

Se seleccionaron para su análisis muestras con 28 días de curado. Para prepararlas se siguió el procedimiento que se detalla a continuación:

- a) De los residuos del ensayo de resistencia a la compresión, se seleccionaron de cada muestra los que presentaran tamaño y forma adecuados para ser montados en resina epóxica EpoFix Kit de fraguado lento (Figura 20).
- b) Se pulieron con lijas de carburo de silicio de 60, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400 y 4000. Posteriormente se pulieron sobre un paño con pasta de diamante de 1 μ m. Durante este procedimiento se utilizó alcohol isopropílico como lubricante para evitar la presencia de agua.
- c) Las muestras se limpiaron con alcohol y se introdujeron en el ultrasonido, Aquasonic modelo 75T, por 3 minutos para retirar posibles impurezas (Figura 21).
- d) Se recubrieron las muestras con oro, con la ayuda de una recubridora SPI-MODULE Sputter Coater (Figura 22) para asegurar la conductividad eléctrica de las mismas y proceder a su caracterización por MEB.



Figura 20. Muestras montadas en resina epóxica.



Figura 21. Ultrasonido Aquasonic Model 75T.



Figura 22. Recubridora de oro SPI-MODULE Sputter Coater.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la fase experimental, en cuanto a:

- Caracterización de la materia prima:
 - Difracción de rayos X
 - Fluorescencia de rayos X
 - Microscopía electrónica de barrido
- Caracterización de las muestras
 - Calor de hidratación
 - Resistencia a la compresión
 - Conductividad térmica
 - Difracción de rayos X
 - Microscopía electrónica de barrido

4.1. Caracterización de la materia prima

4.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó para determinar de forma cualitativa las fases cristalinas y fracción amorfa presentes en la materia prima.

4.1.1.1. Cemento sulfoaluminoso

Las reflexiones hkl de las fases mineralógicas características del cemento sulfoaluminoso identificadas por el difractómetro se muestran en la Figura 23. Se aprecia que la mayor intensidad la presenta la ye'elimita ($\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$, sulfoaluminato de calcio), fase principal y que da nombre a estos cementos, esta fase tiene uno de los contenidos de CaO más bajos de todas las fases principales del clinker, disminuyendo la cantidad de CO_2 liberado durante la calcinación de la caliza permitiendo que en su manufacturación se reduzcan las temperaturas de clinkerización. La hidratación de la ye'elimita regula la evolución del rendimiento del cemento a edades tempranas, al hidratarse en presencia de la

fase identificada como anhidrita (CaSO_4 , sulfato de calcio anhidro), los productos de la reacción son monosulfato o etringita e hidróxido de aluminio como productos finales [50, 51].

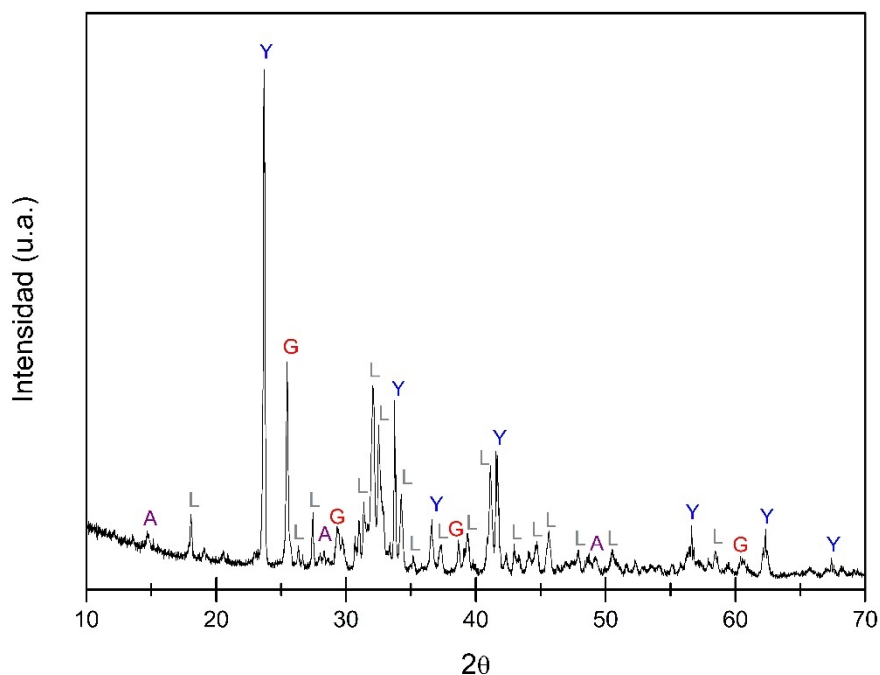


Figura 23. Patrón de difracción del CSA: A-Anhidrita, L-Larnita, Y- Ye'elimita, G-Grossita.

El resto de las fases identificadas son la larnita o belita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, silicato dicálcico) y la grossita (CaAl_4O_7 , óxido de calcio y aluminio). En caso de que la hidratación de belita forme portlandita, se ha reportado que la grossita podría reaccionar con el agua para formar el hidróxido de aluminio [52].

4.1.1.2. Escoria de alto horno

En la Figura 24 se muestra el patrón de difracción de la EAH donde se identifica un halo amorfo en el rango de 2θ entre 20 y 40°, lo que indica que es predominantemente amorfa, como resultado del rápido enfriamiento de la EAH a la salida del horno. Se observa la reflexión de la fase akermanita

($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), la cual forma disolución sólida con la gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$) formando la melilita, mineral más significativo de las escorias granuladas de alto horno [22, 53].

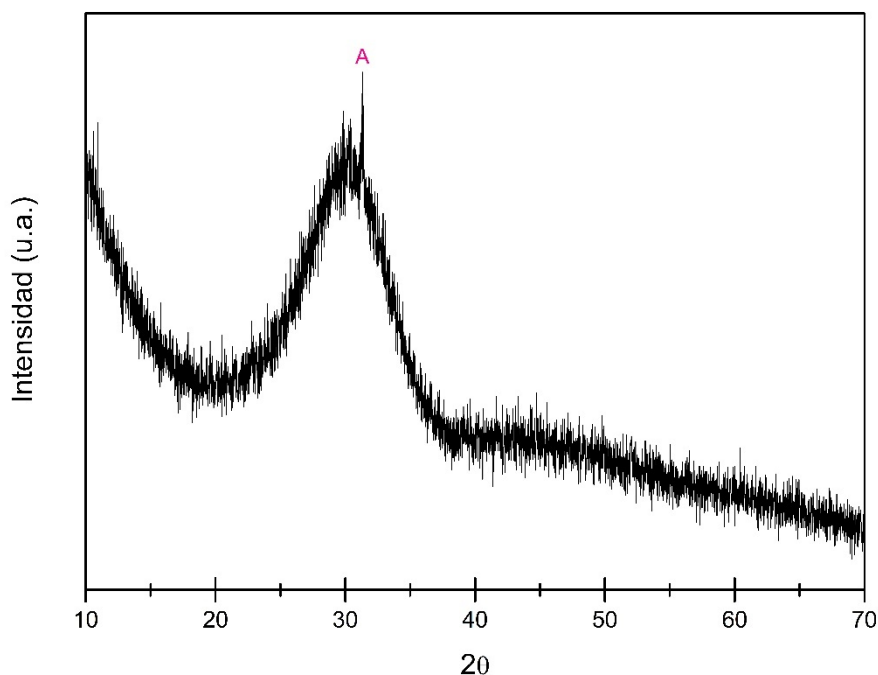


Figura 24. Patrón de difracción de la EAH: A-Akermanita.

4.1.1.3. Ceniza volante

El patrón de difracción de la CV se muestra en la Figura 25, donde las fases se componen básicamente de materiales silicoaluminosos y en menor medida de materia mineral. Dichas fases minerales características fueron con mayor intensidad el cuarzo (SiO_2), seguida de la mulita ($\text{Al}_{2.41}\text{Si}_{0.59}\text{O}_{4.79}$), y la calcita (CaCO_3) y como fase rica en hierro se identificó la hematita (Fe_2O_3). Además, se aprecia un halo amorfo en 2θ entre 15 y 30° característico de los materiales silicoaluminosos [54, 55].

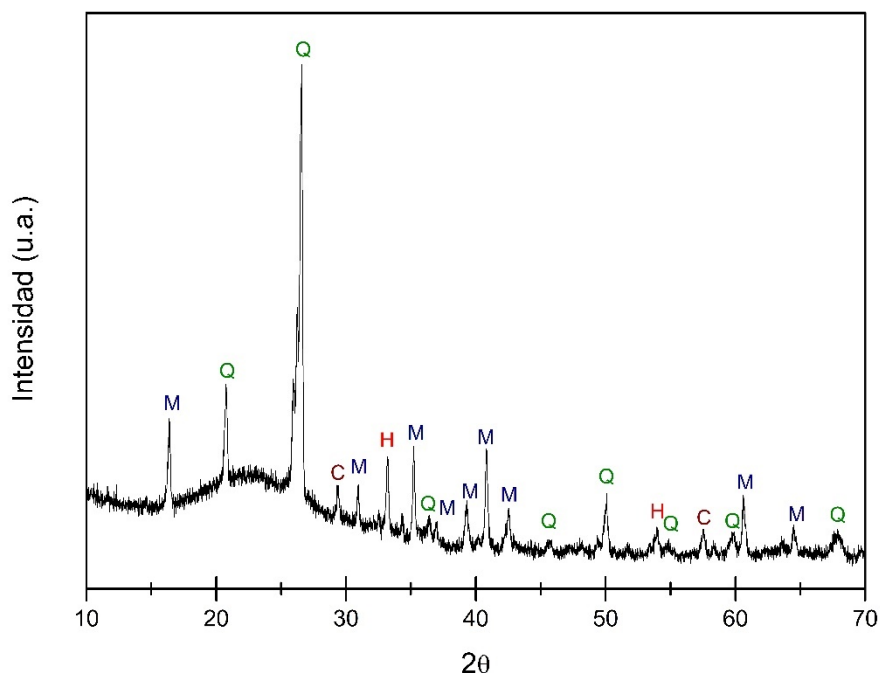


Figura 25. Patrón de difracción de la CV: M-Mulita, Q-Cuarzo, C-Calcita, H-Hematita.

4.1.2. Fluorescencia de rayos X

En base a los resultados del análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX), en la Tabla 6 se muestra la composición cuantitativa elemental en porcentajes de óxidos para el cemento sulfoaluminoso, la escoria de alto horno y la ceniza volante.

Si comparamos el contenido de óxido de calcio del CSA con un cemento convencional, el cual tiene entre un 60 y un 67% de CaO, se puede apreciar de forma cuantitativa la reducción del uso de caliza en la fabricación del CSA. Sin embargo, para el CSA la cantidad CaO es bastante alta, lo que indica que se formó a partir de la larnita, con SiO₂, de la anhidrita, con SO₃, y de la grossita, con Al₂O₃; es obviamente el óxido principal en el CSA y se encuentra en una cantidad superior al 45% en masa. Es importante ya que se utiliza en la formación de ye'elimita y anhidrita y, por lo tanto, se requiere en una escala superior. La presencia de Al₂O₃ y SO₃ es crucial porque también contribuyen a la formación de etringita ^[52].

Los datos obtenidos para la EAH indican que la relación CaO/SiO_2 es de 0.95, menor a 1, por lo que se considera ácida. Esto justifica que su patrón de DRX sea predominantemente amorfo.

En el caso de la CV se observa en mayor presencia el óxido de silicio (SiO_2) y el de aluminio (Al_2O_3). Validando de acuerdo a la ASTM C618-03 [27], se tiene que el contenido de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ es de 88.14% (mayor al mínimo requerido, 70%), bajo contenido de CaO , un contenido de SO_3 de 0.42% (menor al máximo, 5%) y también se reportó una pérdida por ignición de 5.12% (menor al máximo requerido, 6%), por lo que se corrobora que es una ceniza volante clase F.

Tabla 6. *Análisis químico por FRX de la materia prima*

Composición química (%)	CSA	EAH	CV
SiO_2	14.73	39.36	59.86
Al_2O_3	16.29	9.11	24.30
Fe_2O_3	0.94	0.81	3.98
CaO	47.66	37.47	2.72
SO_3	14.17	2.91	0.42
MgO	1.42	5.02	0.78
Na_2O	0.21	0.52	0.54
K_2O	0.57	0.91	0.97
TiO_2	0.63	2.63	0.86
MnO	0.04	0.99	0.01
P_2O_5	0.10	-	0.04

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido

4.1.3.1. Cemento sulfoaluminoso

Con la ayuda del MEB se obtuvieron las imágenes que se muestran en la Figura 26, donde se observa la micrografía de una muestra tamizada de CSA. De la imagen se puede apreciar la morfología irregular y angular del cemento producto del proceso de molienda que se realiza a la salida del clinker del horno.

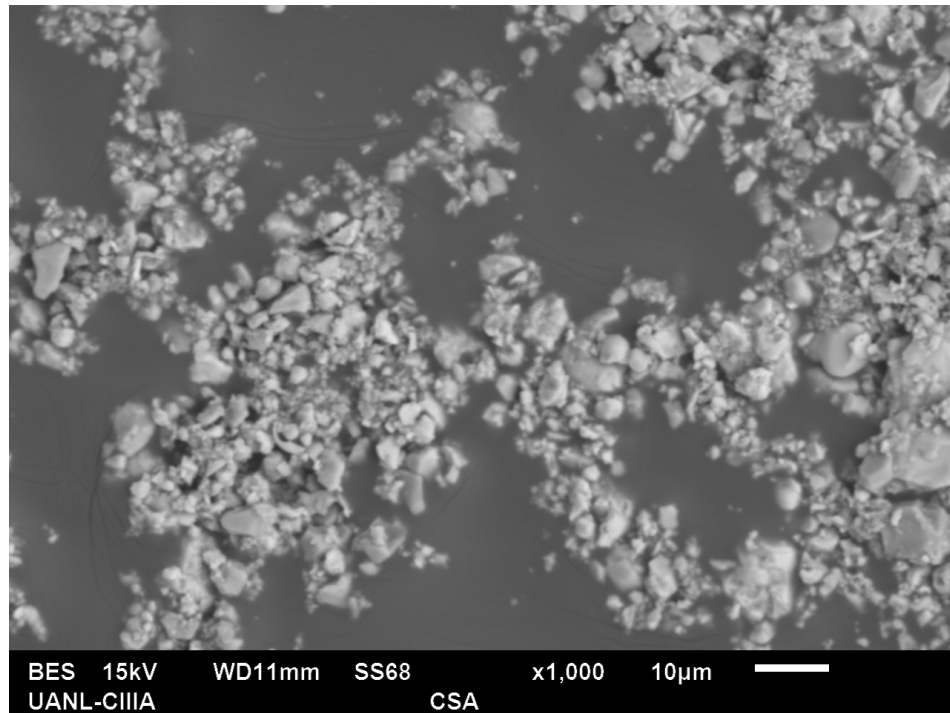


Figura 26. Micrografía a 1000X del CSA.

4.1.3.2. Escoria de alto horno

La Figura 27 muestra la morfología de la EAH, la cual, al igual que el cemento, es irregular y angular, como se reporta en varias investigaciones anteriores^[56-58], pues este material fue molido y tamizado como parte de la preparación del material para llevar a cabo la experimentación.

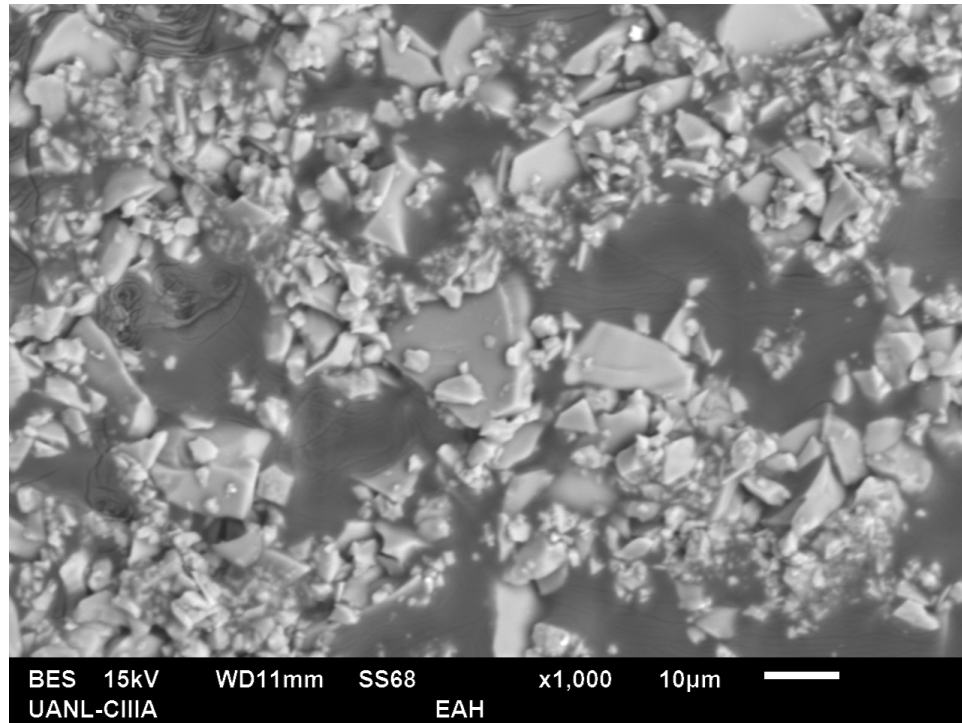


Figura 27. Micrografía a 1000X de la EAH.

4.1.3.3. Ceniza volante

La CV igualmente fue tamizada para homogenizar el tamaño de partícula, y en la Figura 28 se observa su morfología esférica, también reportada previamente.^[57, 59]

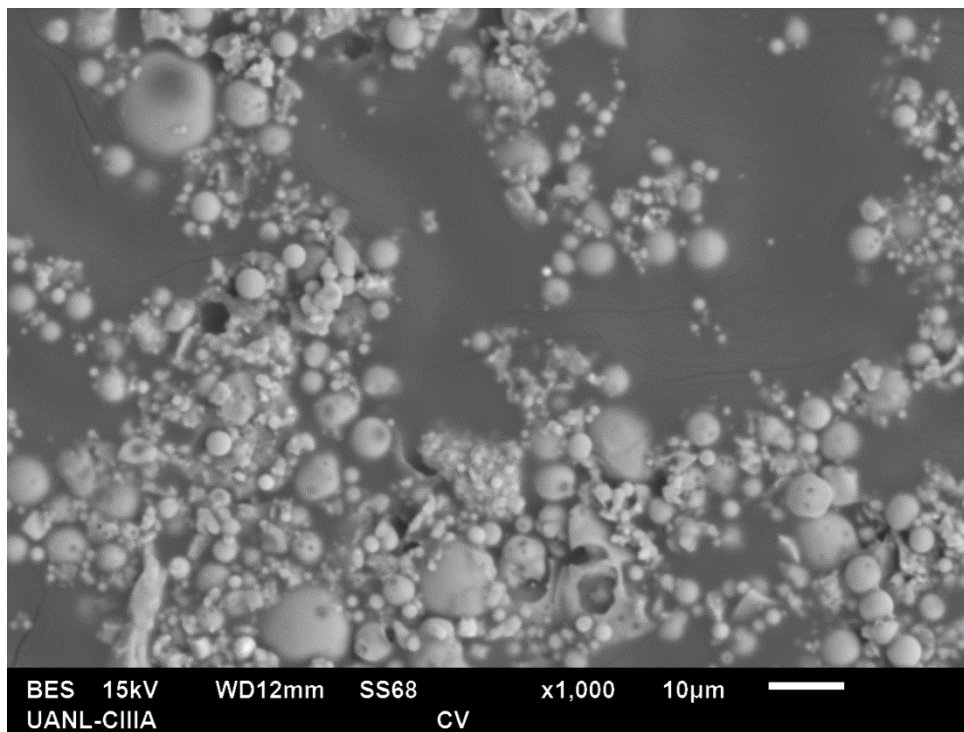


Figura 28. Micrografía a 1000X de la CV.

4.1.3.4. Materiales de cambio de fase

La Figura 29 muestra la morfología de los PCM, la cual, al igual que la de la CV, es esférica, debido al proceso de microencapsulamiento.

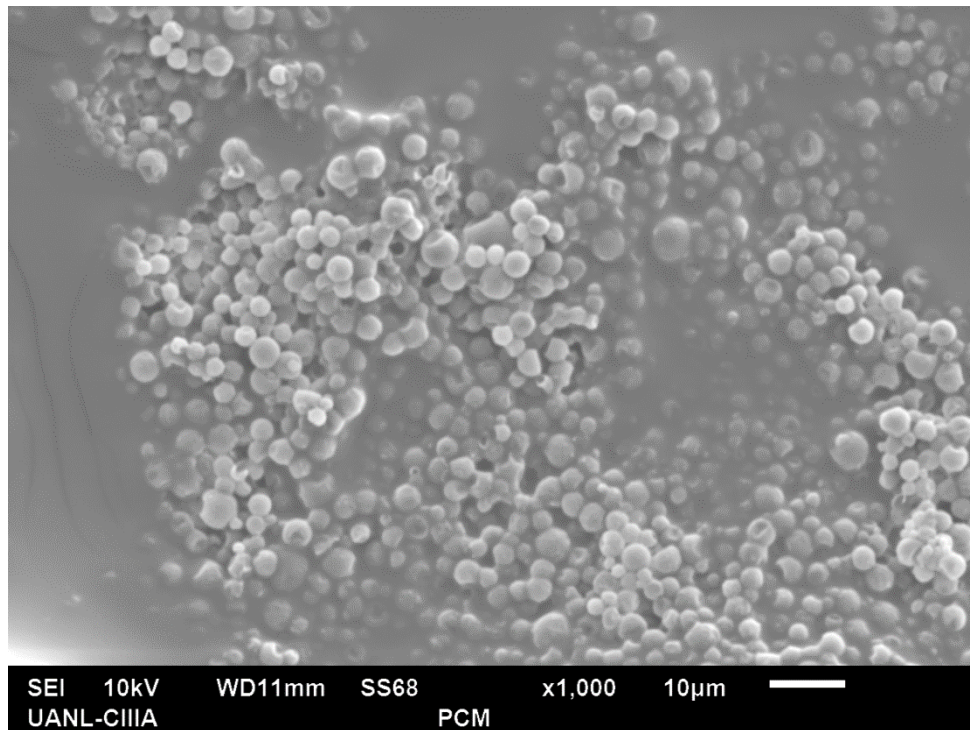


Figura 29. Micrografía a 1000X de los PCM.

4.2. Caracterización de las muestras

4.2.1. Calor de Hidratación

La hidratación del cemento es el proceso mediante el cual al mezclarse con el agua, reacciona y empieza a generar enlaces y/o estructuras, que lo convierten en un material ligante; tanto el endurecimiento como el fraguado son el resultado de estos procesos químicos y físicos [60]. El calor de hidratación es el calor que se genera producto de estas reacciones entre el cemento y el agua. La cantidad de calor generado depende, principalmente, de la composición química del cemento, pero también de la relación agua-cemento, finura del cemento y temperatura de curado y empleo de materiales alternativos. La tasa de generación de calor es mayor en las edades tempranas, normalmente ocurre a lo largo de las primeras 24 horas [61], y como se muestra en la Tabla 7, para el caso del cemento utilizado se generó el máximo calor antes de la primera hora (Figura 30).

Tabla 7. Valores del calor de hidratación máximo de las muestras (sin PCM).

Muestra	Temperatura máx. (°C)	Tiempo (mín.)
0	59.93	20
E	43.12	40
C	42.18	36
CE	41.88	39
EC	43.67	23

En la Figura 30 se muestra la gráfica de la evolución del calor de hidratación de la mezcla con 100% CSA y una relación a/s de 0.40. En ella se observa un pico exotérmico con una forma alta pero estrecha, lo que muestra una mayor reactividad alcanzando hasta cerca de 60°C. Sin embargo, no hay un segundo pico exotérmico, como en el caso del CPO [62], y el rendimiento de hidratación disminuye continuamente con el flujo de calor que baja a temperatura ambiente en un rango de 3 horas.

Se presume entonces que el pico es debido a la formación de etringita y monosulfato. El $C_4A_3\bar{S}$ consume $C\bar{S}$ y CH cuando se combina con ambos componentes, de acuerdo con la Ecuación 4, produciendo etringita e hidróxido de aluminio, como muestra la Ecuación 5. Además, se genera (en ausencia de óxidos de calcio) monosulfato e hidróxido de aluminio según la Ecuación 6, cuando el $C\bar{S}$ está completamente agotado. [42, 63-65]

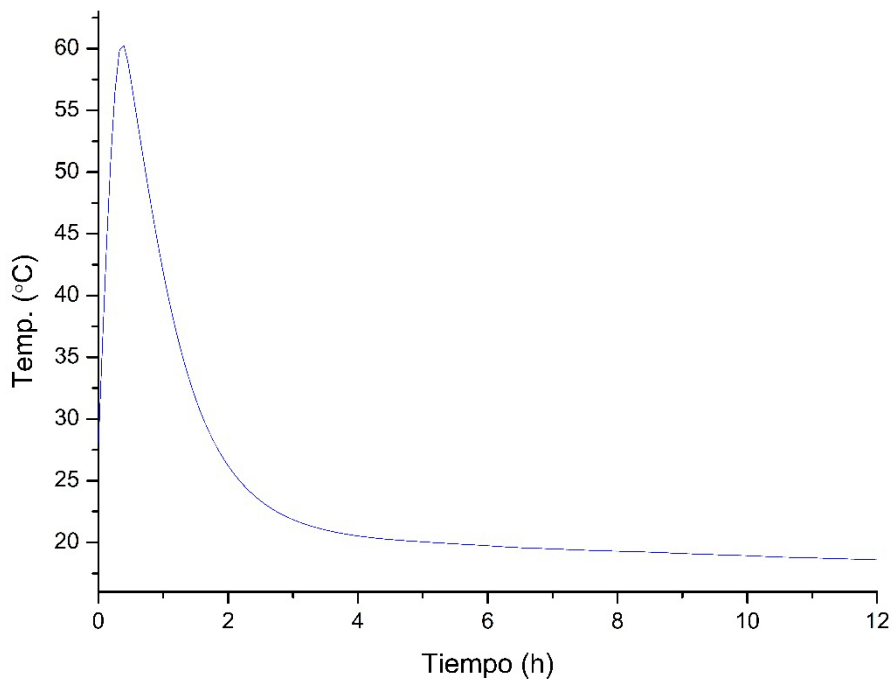
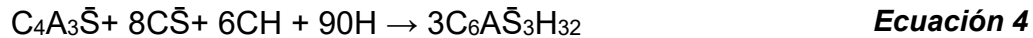


Figura 30. Gráfica del calor de hidratación de la muestra 0.

En la Figura 31 se observa la gráfica de las temperaturas alcanzadas por la mezcla de 50% de CSA y 50% de EAH. Se muestra que el nivel de sustitución de la EAH influye en el tiempo de inicio del período de aceleración y en la duración de los períodos de aceleración y desaceleración. Los resultados indican que este nivel de remplazo representó aproximadamente un 28% de disminución

en el flujo máximo de calor, el período latente se prolongó y el inicio del período de aceleración se retrasó. El efecto combinado de retrasar el período de aceleración y prolongar el pico de la curva de hidratación significa que la reacción es más lenta.^[66]

Otro ligero pico aparece después de las 6 h, lo que indica que la escoria acorta el período de inducción y promueve el tiempo de fraguado final. En la hidratación se libera una gran cantidad de iones de Ca^{2+} y la velocidad de transporte de los mismos es mayor que la del grupo de iones SiO_4^{2-} , según el principio de absorción, por lo que se promoverá la formación de núcleos de cristal de CH. ^[67]

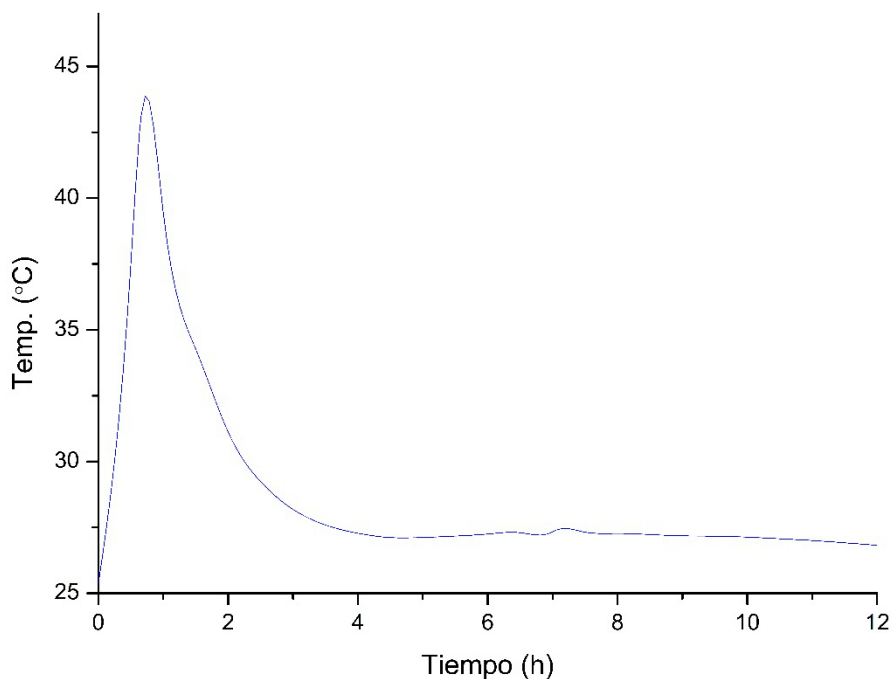


Figura 31. Gráfica del calor de hidratación de la muestra E.

En la Figura 32 se grafican las temperaturas que alcanzó la mezcla de 50% de CSA y 50% de CV. Al igual que en el caso anterior también se observa que el nivel de sustitución influye en el tiempo de inicio del período de aceleración y en la duración de los períodos de aceleración y desaceleración. La disminución en el flujo máximo de calor representó alrededor de un 29%.

La adición de ceniza volante aumenta el flujo de calor en el pico principal después de unas 5 h, lo que indica una mayor reacción temprana, además, la

tasa de hidratación máxima se acelera con el aumento del contenido de la misma. La aceleración observada está probablemente relacionada con la presencia de superficies adicionales que aceleran la nucleación y formación de hidratos. La reacción de la belita en los cementos CSA conduce a la formación de strätlingita y/o C-S-H. En presencia de iones de Mg o de sulfatos, ocurren reacciones similares, al proporcionar Mg adicional para la formación de hidrotalcita ($\text{CH}_{24}\text{O}_{23}\text{Mg}_6\text{Al}_2$) o sulfato para la formación de etringita y/o monosulfato. [28, 66]

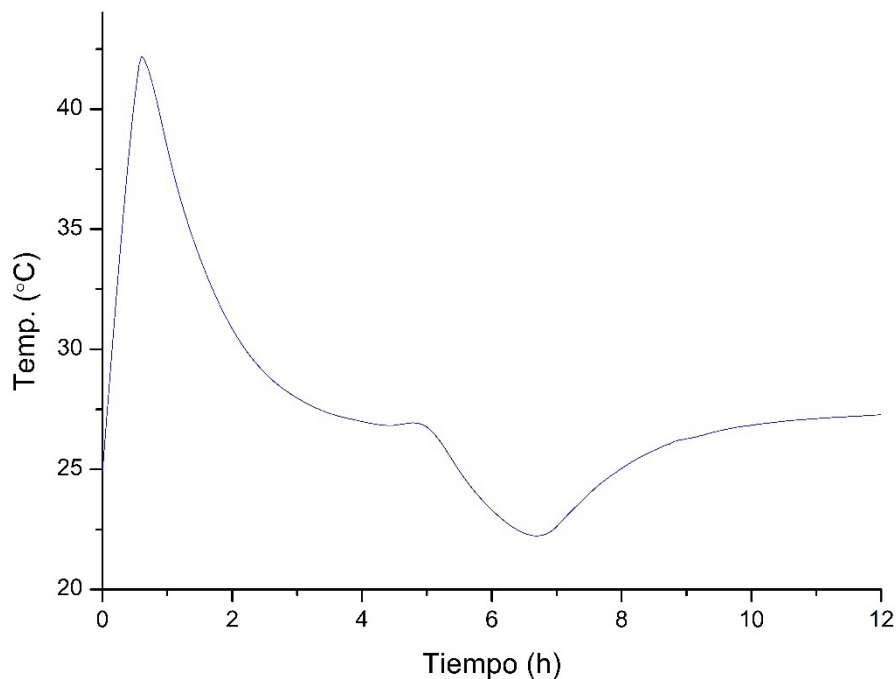


Figura 32. Gráfica del calor de hidratación de la muestra C.

En la Figura 33 y Figura 34 se presenta la gráfica de la evolución del calor de hidratación de las mezclas ternarias con 50%CSA-25%EAH-25%CV (CE) y 50%CSA-37.5%EAH-12.5%CV (EC) respectivamente. Similar a los casos anteriores el nivel de remplazo conllevó a una disminución en el flujo máximo de calor, en aproximadamente un 30% para CE y un 27% para EC.

Para CE (ver Figura 33), similar al caso donde el remplazo fue de solo ceniza volante, el flujo de calor aumentó luego de las 7 h, indicando la reacción temprana, provocada por la CV, acelerando la tasa de hidratación máxima, y a

su vez, agilizando la nucleación y formación de hidratos, y crecimiento de los mismos, así como promoviendo la formación de strätlingita y/o C-S-H.

Para EC (ver Figura 34), se observa que el flujo de calor solo incrementó ligeramente luego de las 7 h, producto del elevado contenido de EAH y poco de CV, que como se mencionó anteriormente para la muestra E, se redujo el período de inducción y se promovió el tiempo de fraguado final.

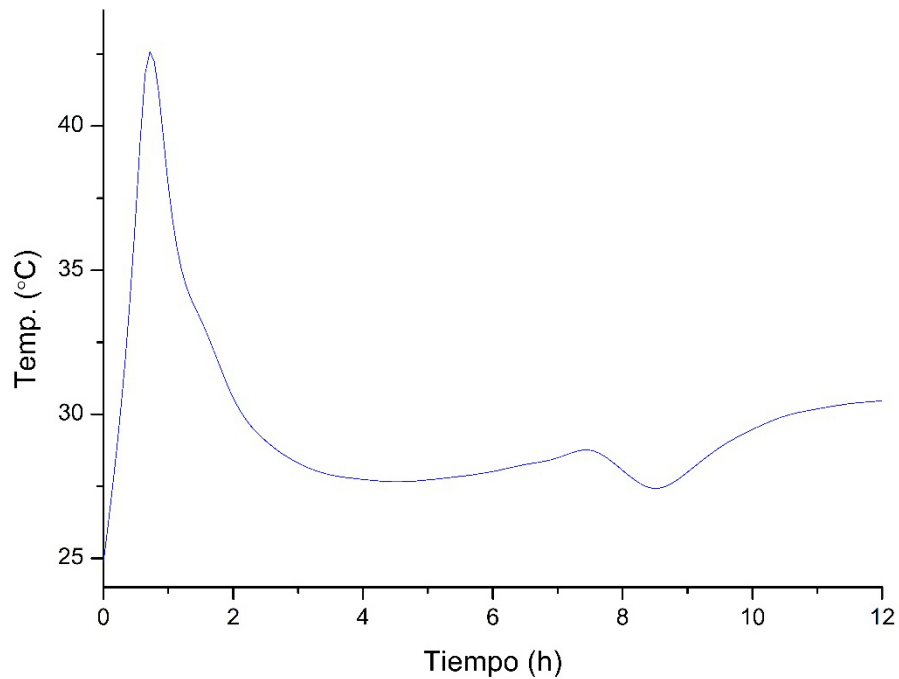


Figura 33. Gráfica del calor de hidratación de la muestra CE.

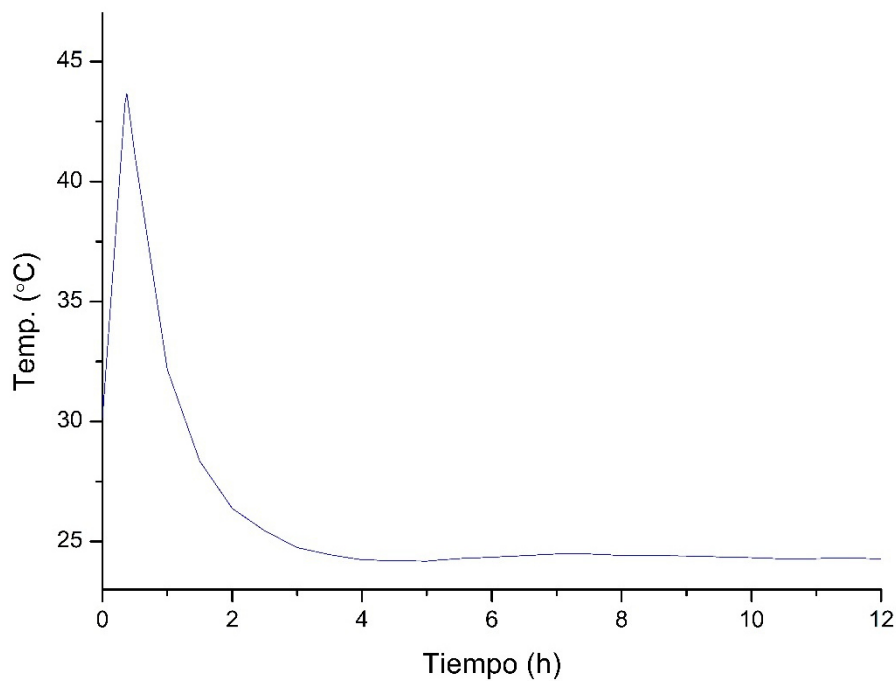


Figura 34. Gráfica del calor de hidratación de la muestra EC.

4.2.2. Resistencia a la compresión (RC)

En las figuras que se muestran a continuación se grafican las resistencias a la compresión obtenidas de los sistemas en cuestión a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado bajo agua a temperatura ambiente. Como se mencionó anteriormente en la metodología experimental, el número de ensayos por sistema fue de cuatro cubos de 2.5 x 2.5 cm, a los cuales se les calculó una resistencia final promedio, con una desviación estándar entre 0.22 y 8.73 MPa de los valores obtenidos.

En la Figura 35 se presentan los resultados del sistema con 100% de CSA con 0, 1, 3 y 5% de PCM (0, P1, P3 y P5 respectivamente). Haciendo una comparativa con el CPO, el cual alcanza alrededor de los 30 MPa a los 28 días, es posible observar que el CSA a la edad de 1 día superó ampliamente esa resistencia debido a las aceleradas reacciones que presenta a corta edad.

La etringita producida por la reacción mostrada en la Ecuación 4, en presencia de hidróxido de calcio, es expansiva y esta propiedad es explotada en aplicaciones especiales tales como cementos resistentes a la contracción. La etringita formada en ausencia de hidróxido de calcio (reacción de la Ecuación 5)

no es expansiva y genera una alta resistencia temprana en los sistemas cementosos, desarrollando resistencia de 40 MPa después de 6 h de reacción.^[20] A los 90 días de curado se observa una disminución en la resistencia a la compresión en las muestras con cemento sulfoaluminoso. Estos cementos, con alto contenido de sulfato, particularmente cuando están ligados a bajos contenidos de álcalis, pueden sufrir expansiones a largo plazo debido a la formación tardía de etringita, la cual es uno de los llamados ataques internos de sulfato. Existe una hipótesis de que los sulfatos que son “solubles de forma lenta” en escenarios de curado a temperatura ambiente pueden causar tensiones. La etringita precipita de la solución supersaturada como cristales aciculares que ocupan más espacio del disponible, lo que lleva al agrietamiento de la matriz de la pasta ^[68], sin embargo, en los casos donde existe cemento sulfoaluminoso, esto no está bien estudiado.

Antes de que el concreto se endurezca, la humedad eventualmente puede disolver estos sulfatos (de lenta o difícil liberación) o lo libera de los silicatos de calcio hidratados y los transporta a los aluminatos, reaccionando para formar etringita.

Este fenómeno de formación de etringita tardía, es un proceso expansivo, el cual generalmente conduce al ensanchamiento de grietas, pérdida de resistencia y consecuente a la falla de la estructura ^[68, 69].

Aunque no se puede asegurar que el responsable de las expansiones es solo el exceso de sulfatos, en las investigaciones antes mencionadas, ^[68, 69] se muestra que existe una relación entre el contenido de SO_3 , MgO y Na_2O , y el porcentaje de expansión a determinadas edades.

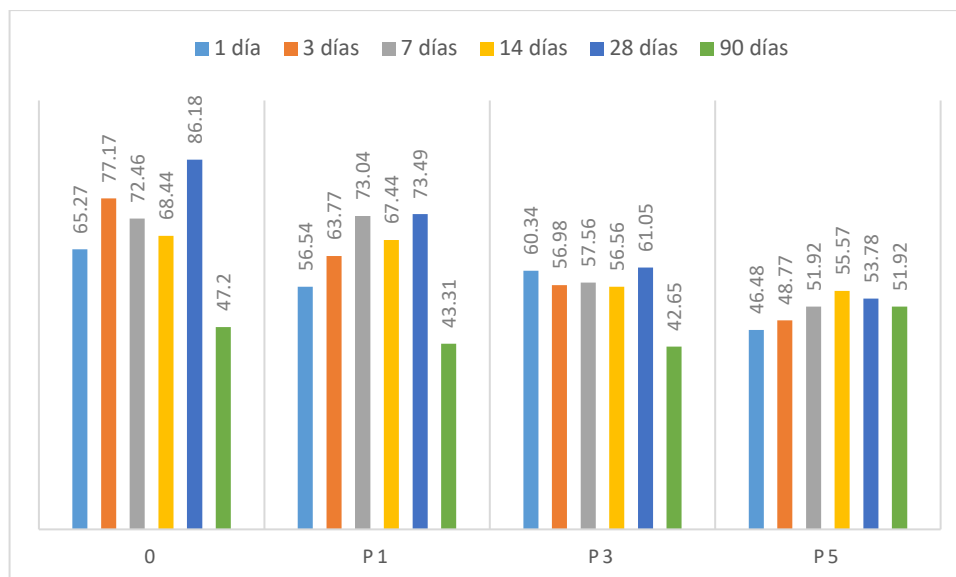


Figura 35. Resistencia a la compresión de la muestra 0 con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

La Figura 36 y la Figura 37 muestran que el remplazo del CSA por los MCS estudiados causó en general una disminución de la RC de las pastas.

Comparando ambas imágenes se observa que existe una leve disminución en los resultados de los sistemas de EAH en comparación con los de CV. Debido a la diferencia en la morfología de las partículas y en la composición química de ambas. Además la naturaleza de la CV, directamente relacionada con la actividad puzolánica y algunos efectos físico-mecánicos pueden jugar un papel donde la menor necesidad de agua en las mezclas puede influir positivamente en el desarrollo de la resistencia, pero solo será apreciable a edades mucho mayores [70].

Para el caso del sistema E el resultado fue una reducción de la resistencia a edades tempranas, sin embargo, para los 90 días se aprecia un considerable aumento de la misma. Desde el punto de vista químico, la hidratación de la escoria procede a través de la disolución de sus partículas seguido de la precipitación de las fases de hidratación. La disolución del material anhidro es el paso que determina el tiempo, ya que la degradación de la red vítrea de la escoria es promovida por los altos valores de pH en la solución (aproximadamente 13.0), donde el cemento actúa como activador [71].

En cuanto a los sistemas de CV, en comparación con las muestras de 100% CSA, se aprecia una notable disminución de la RC. Como se menciona en capítulos anteriores [28], el alto pH de la solución de poros del cemento provoca que la disolución de la CV sea relativamente lenta. Los resultados de numerosos estudios [72-74] han indicado que la CV reduce la tasa de endurecimiento y reduce la resistencia a la compresión a temprana edad, por lo que se puede decir que estas muestras presentan una reducción constante de la RC para edades tempranas en función del porcentaje de sustitución, lo que puede estar directamente relacionado con las propiedades de la CV, que disminuye el calor de hidratación del concreto y necesita un largo período de curado de más de 120 días para acercarse a las resistencias del cemento.

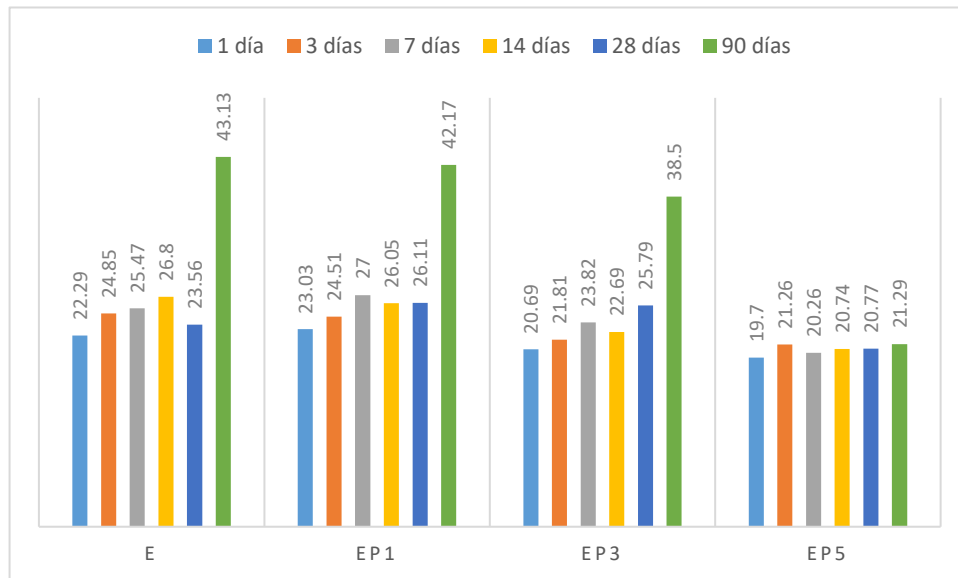


Figura 36. Resistencia a la compresión de la muestra E con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

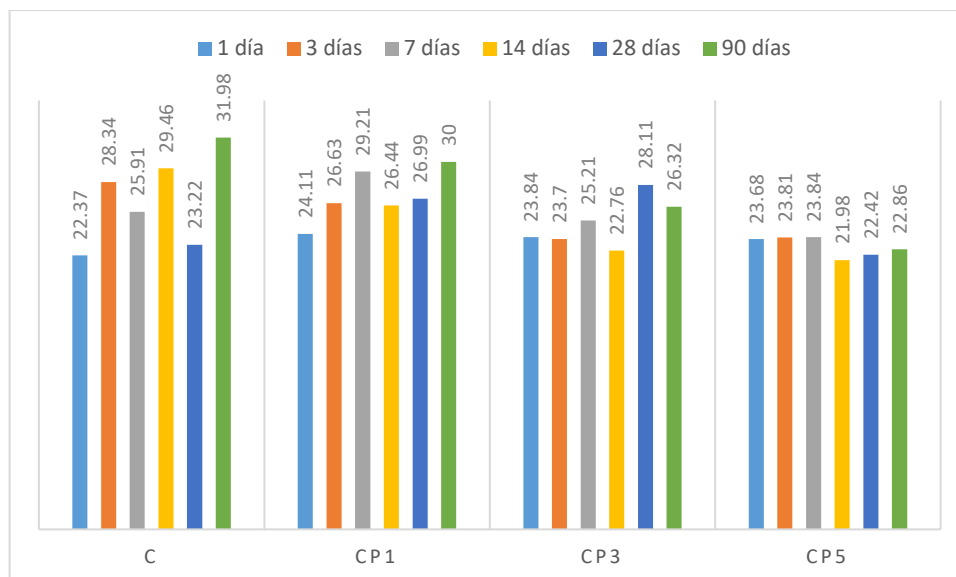


Figura 37. Resistencia a la compresión de la muestra C con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

En la Figura 38 y la Figura 39 se muestran los resultados de los sistemas ternarios CE (50%CSA+25%EAH+25%CV) y EC (50%CSA+37.5%EAH+12.5%CV) respectivamente. Se puede apreciar que estas mezclas tienen un comportamiento similar al de los sistemas binarios.

En estudios anteriores ^[39], y como se mencionó anteriormente, se señala que la sustitución del cemento por MCS puede conducir a la disminución de la resistencia a edad temprana y al aumento de la resistencia a edad más tardía. Sin embargo, dado que se utilizó en este una relación a/s relativamente baja, puede ocurrir un efecto positivo a una edad más temprana, como se puede apreciar el aumento considerable a los 90 días, sobre todo en los sistemas EC, ECP1, CE y CEP1 (con resistencias de 40 MPa en promedio). Esta relación a/s se pudo lograr gracias a la fluidez que se obtuvo al utilizar la EAH y la CV, lo que nos llevó a la conclusión de que ambos pudieran poseer característica de absorción de agua similares.

La introducción de partículas finas, garantizadas debido al tamizado, puede aumentar el área superficial y servirían como centros de nucleación para el crecimiento de los productos de hidratación, como el C-S-H, que a su vez aumenta el grado de hidratación del cemento también, desarrollando un incremento en la resistencia mecánica. Sin embargo, el tipo de MCS parece influir

en la eficiencia de la mejora de la resistencia, como se aprecia en las gráficas anteriores (Figura 36 y Figura 37), donde el aporte de la EAH a los 90 días supera en un 25% al de la CV a la misma edad, indicando que las reacciones entre los productos de hidratación del cemento y los MCS también tienen lugar en el proceso de hidratación del cemento a determinadas edades.^[39, 75]

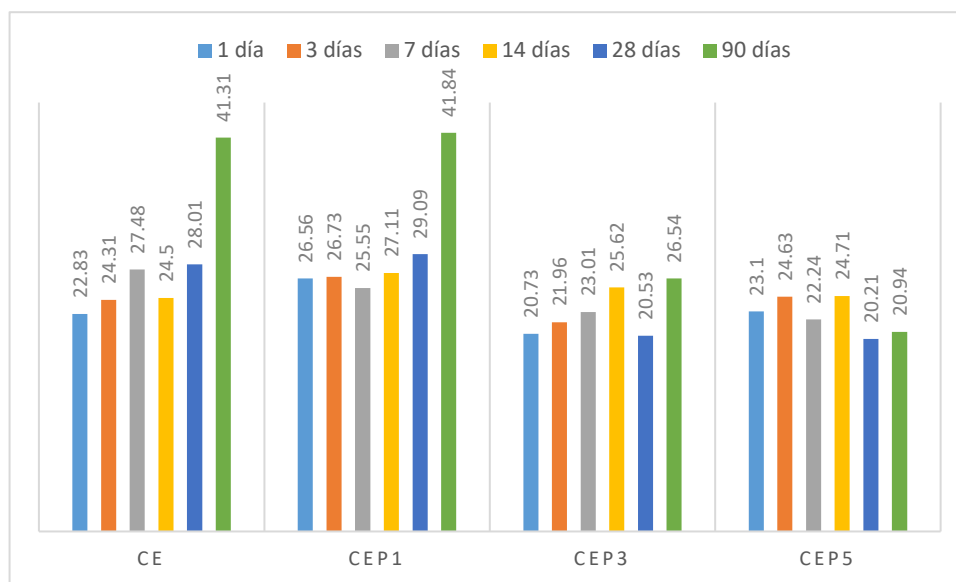


Figura 38. Resistencia a la compresión de la muestra CE con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

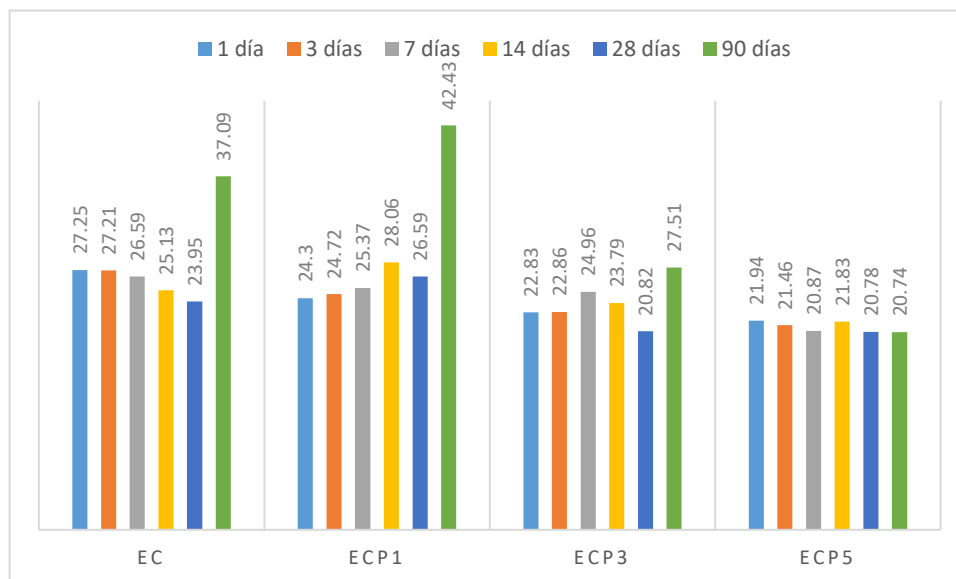


Figura 39. Resistencia a la compresión de la muestra EC con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

En las figuras anteriores se puede apreciar que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución por PCM se ve afectada la RC, debido a que en

proporción reacciona la misma cantidad de agua con un menor porcentaje de cemento. Además, en estudios anteriores ^[76, 77], se menciona que la resistencia a la compresión de la matriz de cemento con polímeros en microcápsulas disminuye entre un 15% y un 34% con la adición de un 1% a un 5% de microcápsulas, por lo que no es de extrañar que la incorporación de microcápsulas disminuya la resistencia a la compresión de las muestras en todos los casos.

4.2.3. Conductividad térmica

La temperatura es una propiedad intrínseca de la materia que indica el nivel de energía de sus moléculas, cuanto más elevada es la temperatura mayor es la energía cinética o actividad molecular de la sustancia en cuestión. Por ende, la conducción molecular del calor es simplemente una transferencia de energía debida a una diferencia de temperaturas, entre moléculas de una sustancia sólida, líquida o gaseosa ^[78]. En consecuencia, la conductividad térmica es la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. Los mecanismos básicos de transferencia de calor son: la conducción, transferencia de energía de las partículas más energéticas de una sustancia hacia las adyacentes menos energéticas como resultado de la interacción entre ellas; la convección, entre una superficie sólida y el líquido o gas adyacente que están en movimiento y comprende los efectos combinados de la conducción y del movimiento del fluido; y la radiación, energía emitida por la materia en forma de ondas electromagnéticas (o fotones), como resultado de los cambios en las configuraciones electrónicas de los átomos o moléculas ^[79, 80]. En base a lo anteriormente descrito, las mediciones realizadas por el conductímetro Linseis THB-1 fueron a través del mecanismo de conducción.

En la Figura 40 se muestran los resultados obtenidos por el equipo del sistema con 100% de CSA con 0, 1, 3 y 5% de PCM (0, P1, P3 y P5 respectivamente), donde se aprecia la variación de la conductividad térmica a los diferentes tiempos

de curado. Como se observa, el incremento del porcentaje de PCM favoreció la disminución de la conductividad térmica, obteniendo el menor valor para las muestras con 5% de PCM a la edad de 7 días (0.472 W/mK). Esto representó una disminución del 19% respecto a las mediciones realizadas a muestras de 100% CPO a la misma edad. Al comprar los resultados a 28 días, a pesar del aumento de la conductividad térmica, efecto que ocurrió de forma similar para el CPO, se obtienen disminuciones respecto al mismo del 19% para P1, del 24% para P3 y del 27% para P5. Estos resultados cumplen con el objetivo principal de la investigación, al disminuir sobre el 10% la conductividad térmica del cemento.

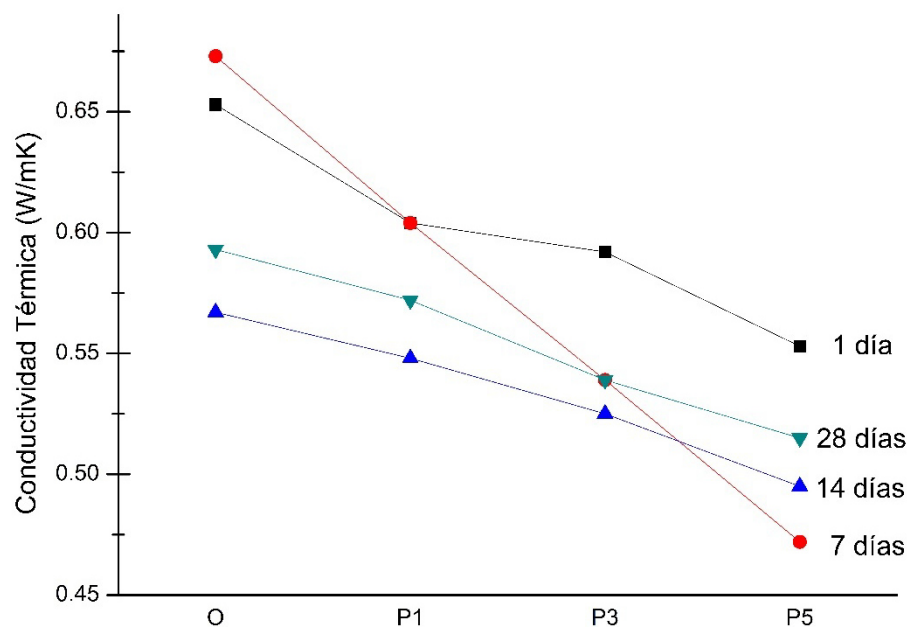


Figura 40. Conductividad térmica de la muestra 0 con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

En la Figura 41 se grafica la variación que sufre la conductividad térmica de los sistemas E, EP1, EP3 y EP5. Los resultados obtenidos son similares en valores a los del sistema 0, con la diferencia de que el mínimo ya no se obtiene a los 7 días, sino hasta los 14 días para EP5 (0.469 W/mK); lo que significó una disminución de casi el 40% respecto al CPO, debido a que a esta edad se calculó el mayor valor de conductividad térmica para el CPO (0.780 W/mK).

Para la edad de 28 días se obtienen disminuciones del 20% para EP1, 22% para EP3 y 29% para EP5, por lo que concluimos que el efecto de la EAH no es muy perceptible con respecto a los sistemas de CSA solamente, dado que los porcentajes de disminución son muy similares.

Según estudios anteriores [72, 81], la reducción de la conductividad térmica debido a la sustitución por EAH es muy pequeña y aproximadamente no cambia con el aumento del contenido de la misma. Esta reducción está probablemente relacionada a la menor gravedad específica y en parte a la estructura amorfa de la EAH, y con el aumento de la porosidad debido al reemplazo, puesto que la EAH presenta una menor velocidad de hidratación de las partículas, llenando los poros a un ritmo más lento.

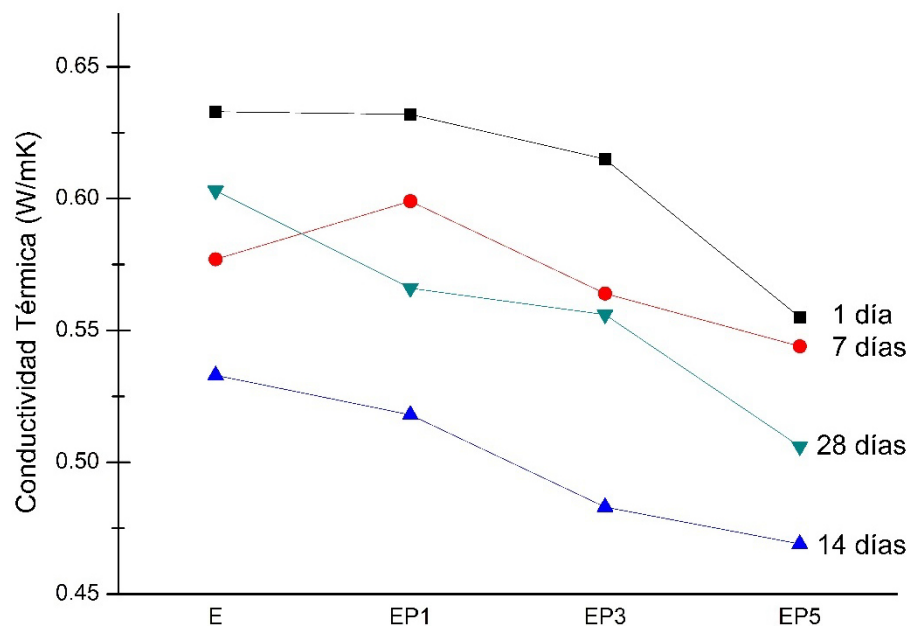


Figura 41. Conductividad térmica de la muestra E con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

Para el caso de los sistemas de CV, cuyos resultados se muestran en la Figura 42, vemos que como se esperaba, basándonos en los resultados de investigaciones anteriores [82, 83], la sustitución del CSA por CV conllevó a una reducción de la conductividad térmica, debido a que la densidad de las cenizas volantes puede ser hasta un tercio menos que la del cemento. Por ello, las mezclas con altos contenidos de sustitución con CV pueden exhibir una

conductividad térmica reducida, lo que las hace más aislantes que las convencionales. La reducción de la densidad de la pasta de cemento está probablemente relacionada con el incremento de la porosidad debido a la adición de la CV, la menor gravedad específica y en parte a la estructura amorfa de la misma, ya que la conductividad térmica de la sílice cristalina es aproximadamente 15 veces más que la de la amorfa.^[81]

La mayor reducción de conductividad térmica se logró para el sistema CP5 (48%) a 28 días, al producir una mezcla con un 50% CV y un 5% de PCM, reduciendo aún más la densidad y por ende su conductividad térmica, independientemente del efecto extra que le ofrece las PCM. Para el resto de los sistemas, CP1 y CP3, la disminución fue del 22% y 30% respectivamente.

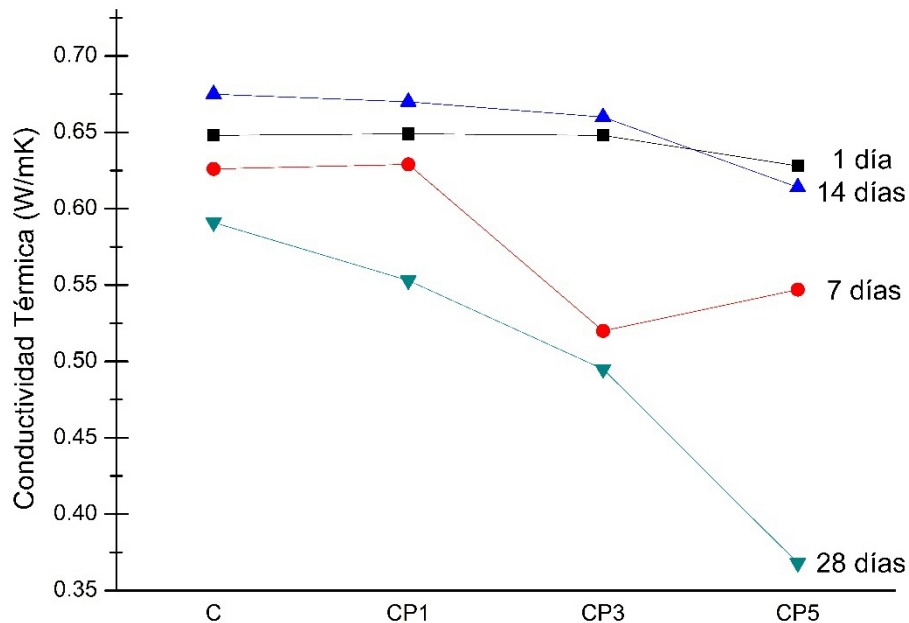


Figura 42. Conductividad térmica de la muestra C con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

En la Figura 43 y la Figura 44 se muestran las mediciones de los sistemas CE y EC respectivamente, con sus variaciones en porcentaje de PCM, 0, 1, 3 y 5 %. Para una edad de 28 días las muestras CEP1, CEP3 y CEP5 mostraron una disminución respecto al CPO de 20%, 27% y 30% respectivamente, y las muestras ECP1, ECP3 y ECP5 mostraron una disminución del 22%, 28% y 31% respectivamente. Como era de esperarse los valores de estos sistemas se

encuentran entre los valores obtenidos para C y E. Las reducciones obtenidas para las muestras de CV solamente fueron mayores que las del resto de las muestras, y las muestras de solamente EAH obtuvieron la menor disminución; esto se debe a que la densidad disminuyó con el aumento del contenido de CV. Si observamos bien las gráficas se aprecia que el comportamiento del sistema CE es muy similar al del C, y que el del sistema EC es similar al E en las edades de 14 y 28 días, debido a los porcentajes de sustitución de los MCS utilizados. De los dos sistemas, es el CE el que contiene mayor porcentaje en peso de CV, por ello su comportamiento similar al sistema C.

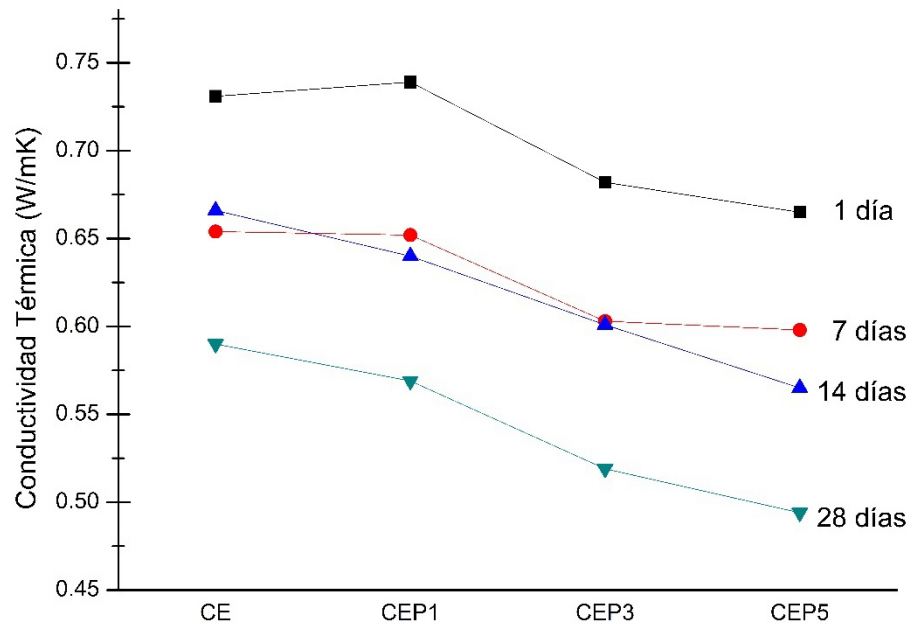


Figura 43. Conductividad térmica de la muestra CE con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

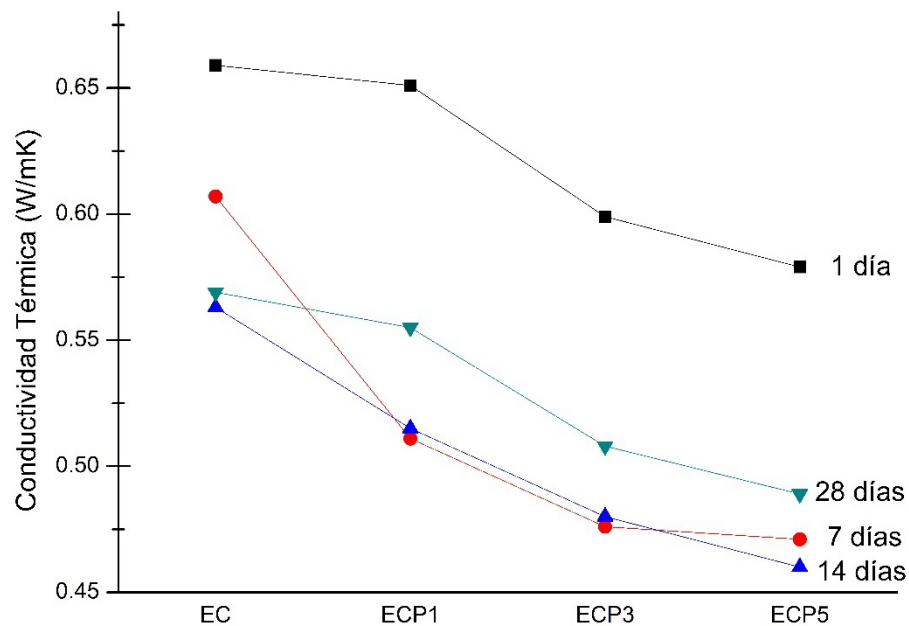


Figura 44. Conductividad térmica de la muestra EC con 0, 1, 3 y 5% de PCM.

La reducción de la conductividad térmica aumenta el valor de aislamiento, contribuyendo potencialmente a la reducción de los costos de calefacción y refrigeración de los edificios residenciales y comerciales [82]. Es por ello que el interés de la investigación va encaminado a determinar qué tan aislante pudiera el material ser desde el punto de vista térmico, lo cual se pudiera determinar mediante la resistencia térmica, según la Ecuación 7 [84], dado que dicha propiedad se deriva de la conductividad térmica, proporcionada por el equipo utilizado.

$$R = \frac{L}{k}$$

Ecuación 7

L – espesor de la muestra
k – conductividad térmica

Como se mencionó en el capítulo anterior, haciendo referencia a la norma mexicana NMX-C-460-ONNCCE-2009 [49], en la industria de la construcción, la resistencia térmica (R) es el parámetro más utilizado para referirse a la capacidad aislante de un material para la República Mexicana. Esta norma ubica a Nuevo León dentro de la zona térmica 2, cuyos valores de R para el ahorro de energía deben ser de 1.40 m²K/W para el caso de los muros y de 2.65 m²K/W

para techos.^[83] En la Tabla 8 se muestran los valores de R para la edad de 28 días, suponiendo un espesor de 10 cm.

Tabla 8. Valores de resistencia térmica de las muestras a la edad de 28 días.

Muestra	k (W/mK)	R (m ² k/W)	Muestra	k (W/mK)	R (m ² k/W)
P1	0.572	0.175			
P3	0.539	0.186			
P5	0.515	0.194			
EP1	0.566	0.177	ECP1	0.555	0.180
EP3	0.556	0.180	ECP3	0.508	0.197
EP5	0.506	0.198	ECP5	0.489	0.204
CP1	0.553	0.181	CEP1	0.569	0.176
CP3	0.495	0.202	CEP3	0.519	0.193
CP5	0.368	0.272	CEP5	0.494	0.202

Los valores corroboran lo anteriormente discutido, es la muestra CP5 la que mayor aislamiento térmico provee (0.272 m²K/W). En su mayoría las muestras superan el valor de R para un bloque de concreto de 20 cm, con 2 ó 3 huecos, según la NOM-020-ENER-2011 ^[48] (0.180 m²K/W).

4.2.4. Difracción de rayos X

En el análisis realizado de los resultados obtenidos del DRX se pudieron identificar las fases cristalinas de las muestras que se fueron formando en el transcurso de 28 días de curado. El efecto de las PCM no se identifica en este análisis, ya que estas, como se esperaba, no interaccionan con la mezcla por lo que no forman ninguna fase con los componentes de la misma; además de que las cantidades empleadas fueron muy bajas.

En la Figura 45 se revela el patrón de difracción de la muestra de 100% CSA con un 3% de PCM, desde 1 hasta 28 días. Si comparamos con la Figura 23, donde se presenta el patrón de difracción del CSA como materia prima, vemos que se mantienen, aunque con menor intensidad las fases: Ye'elimita (Y), Larnita o belita (L) y Calcita (C). Durante el proceso de hidratación ocurren los siguientes

fenómenos: reacción de las fases cristalinas, aparición de fases amorfas, disminución del agua libre, e incorporación de esta agua dentro de las fracciones cristalinas y amorfas.^[41] Para el caso de la fase Y, la relación agua/cemento requerida para una completa hidratación con 2 mol de anhidrita está reportado como de 0.78 ^[19], pero la relación a/s utilizada en las muestras fue de 0.40. La fase L es hidráulicamente inactiva a edades tempranas, por lo que su porcentaje debería permanecer constante durante las primeras horas de hidratación, sin embargo, los valores de reacción de dicha fase incrementan con el tiempo hasta 8.5 horas de hidratación.^[41] Para el caso de C se debe simplemente a su insolubilidad en agua.

Como se muestra en la Ecuación 1, con el contenido de anhidrita en el CSA, la etringita se convierte en el principal producto de hidratación de la fase ye'elimita.^[85] La configuración de la estructura cristalina de la etringita favorece la sustitución de especies atómicas en las posiciones cristalográficas ocupadas tanto por los cationes como por los aniones y además permite la movilidad de moléculas de agua e iones.^[86]

A 28 días se presenta otra fase identificada como strätlingita (S), que se obtiene como se describió anteriormente en la Ecuación 3, en presencia de larnita y monosulfato amorfo.

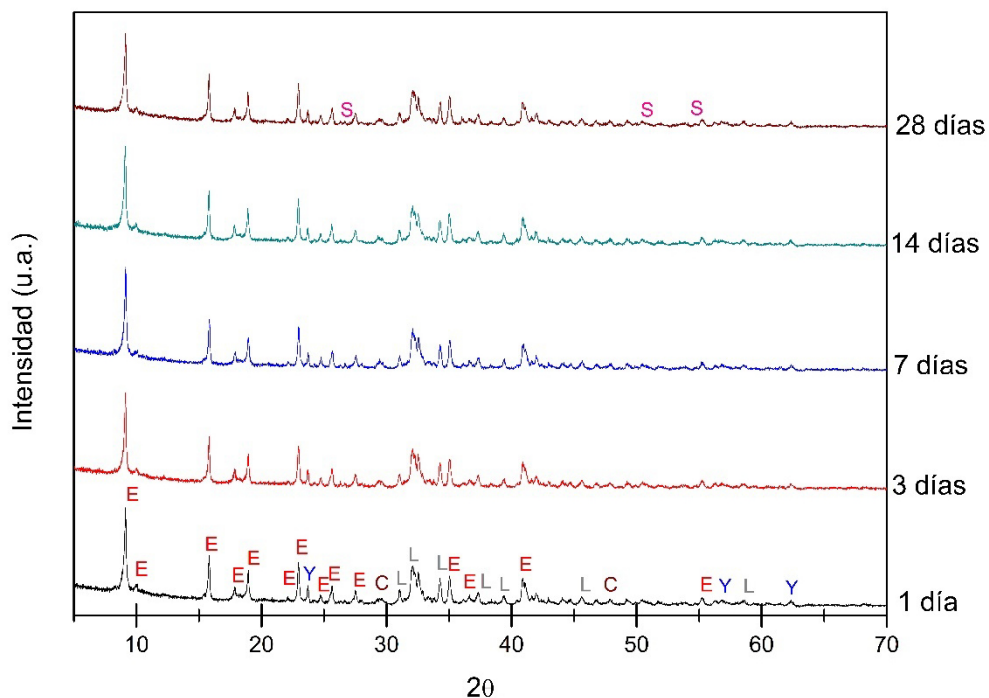


Figura 45. Patrón de difracción de la muestra P3 (CSA con 3%PCM): E-Etringita, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.

Para la Figura 46 se muestra el patrón de la muestra de 50% de CSA y 50% de EAH con un 3% PCM. Al comparar con los patrones de difracción de la materia prima, CSA y EAH (Figura 23 y Figura 24 respectivamente), vemos que se mantienen algunas de las fases presentes en el CSA (Ye'elimita y Larnita), la Calcita pudiera ser resultado de ambos materiales. Para el caso de la Akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), única fase identificada en el patrón de la EAH, es razonable considerar que es la disolución del magnesio y la deprotonación de la sílice lo que decidirá la velocidad de disolución, aunque se encuentra la hipótesis de que la velocidad de disolución de la akermanita está limitada por la solubilidad del magnesio ^[87]. A medida que la escoria se disuelve, se libera calcio, aluminio y azufre, lo que da como resultado la formación de etringita y la liberación de calor ^[88], lo que, similar al caso anterior donde solo se utiliza CSA, se obtiene en menos de un día. Igualmente, al caso de solo CSA, a los 28 días se identificó la fase Strätlingita (S).

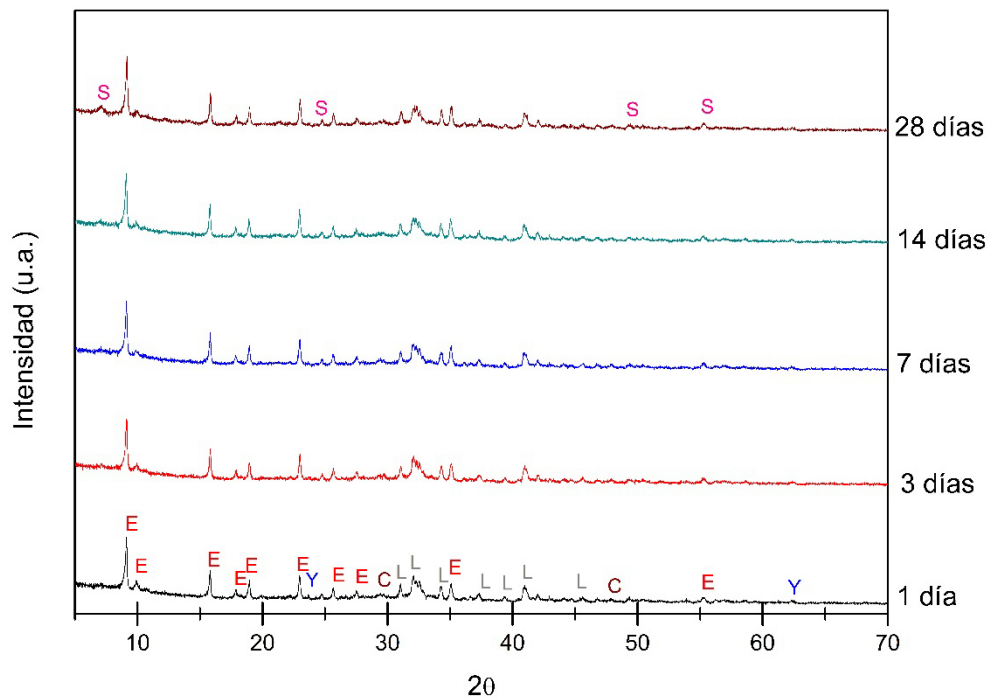


Figura 46. Patrón de difracción de la muestra EP3 (CSA+EAH con 3%PCM): E-Etringita, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.

En la Figura 47 se encuentra el patrón de la muestra de 50% de CSA y 50% de CV más un 3% de PCM. Además de las fases que ya sabemos pertenecen al CSA (Y y L), se pueden identificar otras correspondientes a la CV (la Mulita, M, y el Cuarzo, Q) y la Calcita que, como se observa en la Figura 25, para la CV, se encuentra en ambos materiales.

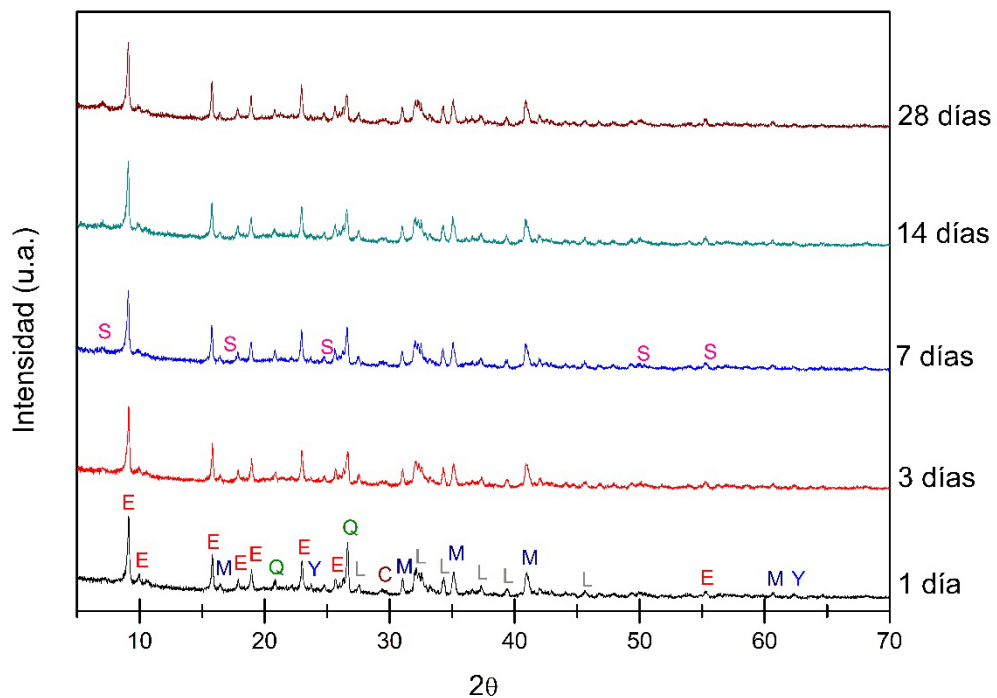


Figura 47. Patrón de difracción de la muestra CP3 (CSA+CV con 3%PCM): E- Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.

Este sistema mostró una acelerada reacción obteniéndose productos de hidratación a muy tempranas edades, en donde se identifica strätlingita, desde los 7 días. También se ha reportado ^[28] que el modelo termodinámico para una mezcla de CSA+CV predice la formación de etringita, monosulfato, AH_3 y strätlingita; la adición sucesiva de ceniza resulta primero en la desaparición del monosulfato de las fases, si se añade más, se obtiene un máximo de contenido de strätlingita, que coincide con la aparición de C-S-H en el conjunto de hidratos. La posible ausencia de monosulfato, según los datos obtenidos, indica, por lo tanto, un grado de reacción significativo de la fracción amorfa de la CV y la presencia de una cantidad significativamente mayor de strätlingita en comparación con las muestras que no presentan CV.

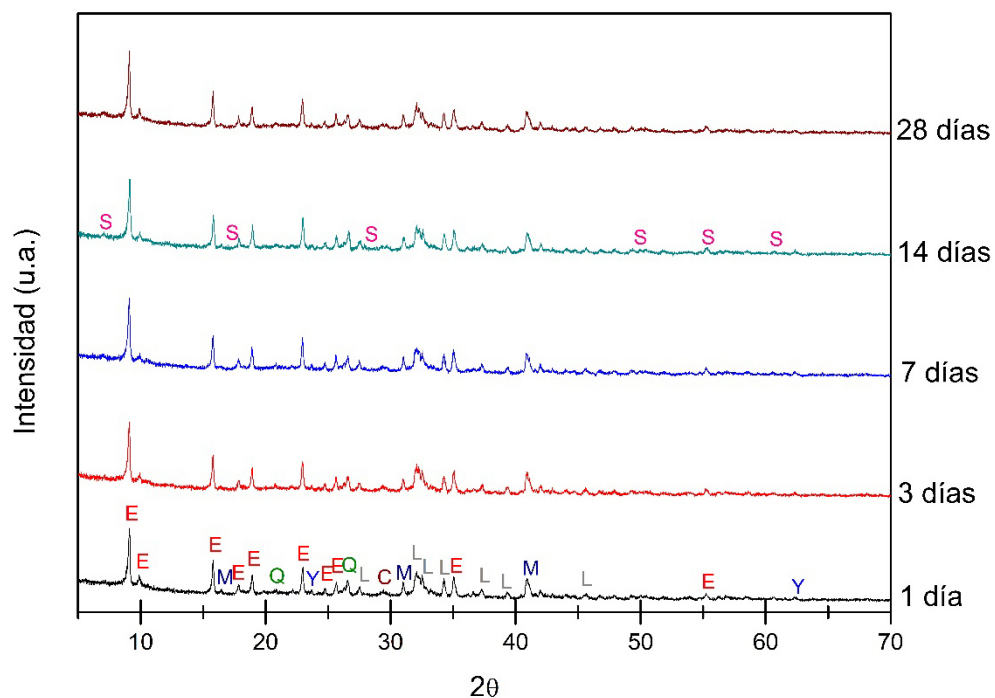


Figura 48. Patrón de difracción de la muestra CEP3 (CSA+CV+EAH con 3%PCM): E- Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.

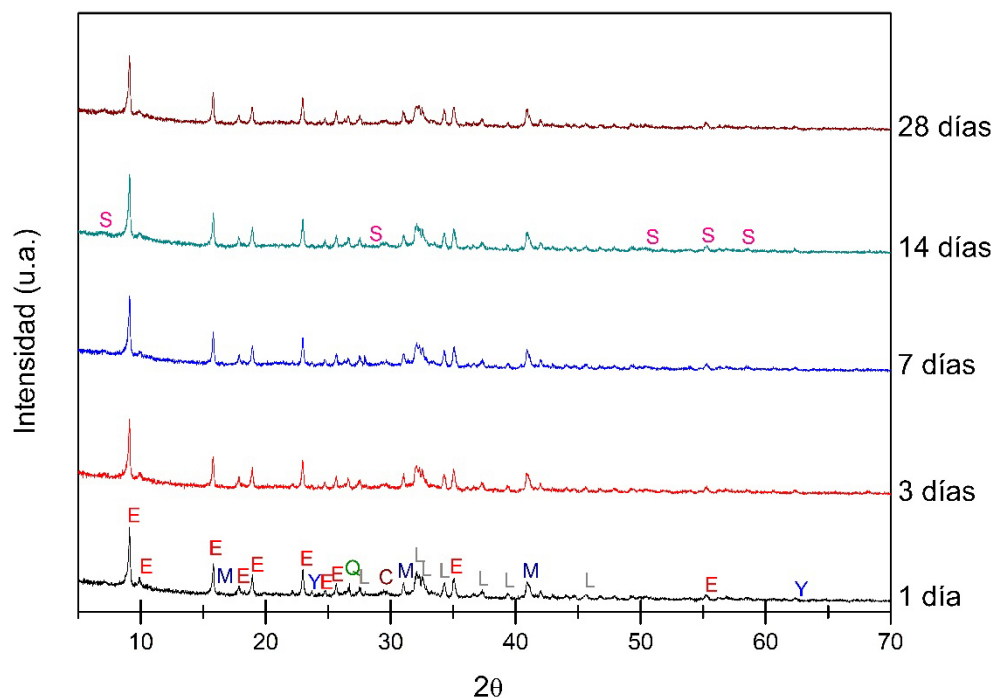


Figura 49. Patrón de difracción de la muestra ECP3 (CSA+CV+EAH con 3%PCM): E- Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.

En el caso de la Figura 48 y la Figura 49, donde se presentan los patrones de CEP3 (50% CSA + 25%CV y 25%EAH + 3% de PCM) y ECP3 (50% CSA + 12.5%CV y 37.5%EAH + 3% de PCM) respectivamente, encontramos las mismas fases anteriormente mencionadas; las pertenecientes al CSA (Y y L) y a las correspondientes a la CV (M y Q).

A diferencia de los casos anteriores la strätlingita no se presenta hasta los 14 días, lo que según las investigaciones anteriores y lo descrito anteriormente, puede deberse al menor contenido de CV utilizado en la elaboración de las muestras, y por tanto una reducción en la aparición de la strätlingita.

4.2.5. Microscopía electrónica de barrido

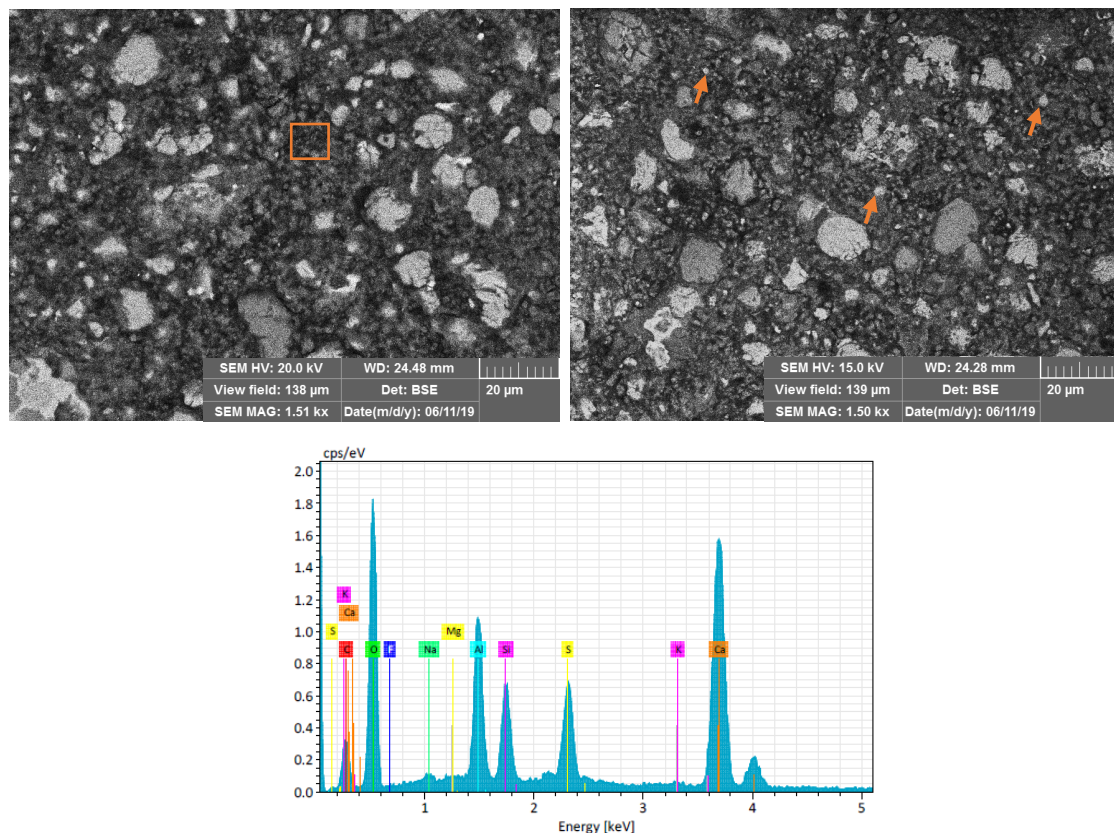


Figura 50. Micrografía de las muestras 0 (izquierda) y P5 (derecha), y EDS de la matriz.

En la Figura 50 se muestran las micrografías de las muestras 0 y P5 respectivamente, a la edad de 28 días, y el patrón de Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS) de la matriz, que se señala en la figura con un

cuadro naranja. Las flechas en la figura indican algunas de las PCM que se pudieron identificar en la muestra P5. Se detectan muchas partículas de CSA sin reaccionar dispersas de forma homogénea en la matriz, debido probablemente a la relativa baja relación a/s utilizada.

En el patrón de EDS se identifican con mayor intensidad los picos de aluminio, silicio, azufre y calcio, elementos característicos en el CSA, indicando también que los productos generados en estas pastas hidratadas, y como se corrobora en la Figura 45, patrón de DRX, son la etringita y strätlingita. El pico detectado de azufre pudiera corroborar la hipótesis anteriormente mencionada acerca de sulfatos que son “solubles de forma lenta”; lo cual puede inducir efectos negativos a través de su transformación en etringita tardía, proceso expansivo que ocasiona ensanchamiento de grietas, lo que pudiera explicar las reducciones bruscas de las resistencias mecánicas a edades mayores [89-91].

En la Figura 51 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras E y EP3 respectivamente. Al igual que en la figura anterior se señalan con flechas las PCM identificadas. A pesar de que los sistemas no mostraron mucha porosidad, no significa que ésta no esté presente, como se señala con la flecha azul donde se puede apreciar un poro del cual inicia una pequeña grieta.

Del patrón de EDS de la matriz se observan los picos de carbono, oxígeno, magnesio, aluminio, silicio, azufre y calcio; elementos presentes en el CSA y la EAH, que pudieran estar formando los productos de hidratación como mencionamos anteriormente, etringita, strätlingita y C-S-H.^[92, 93]

Como se observa en la imagen existen partículas sin reaccionar tanto de CSA como de EAH, con tamaños que van desde los 7 μm hasta los 23 μm .

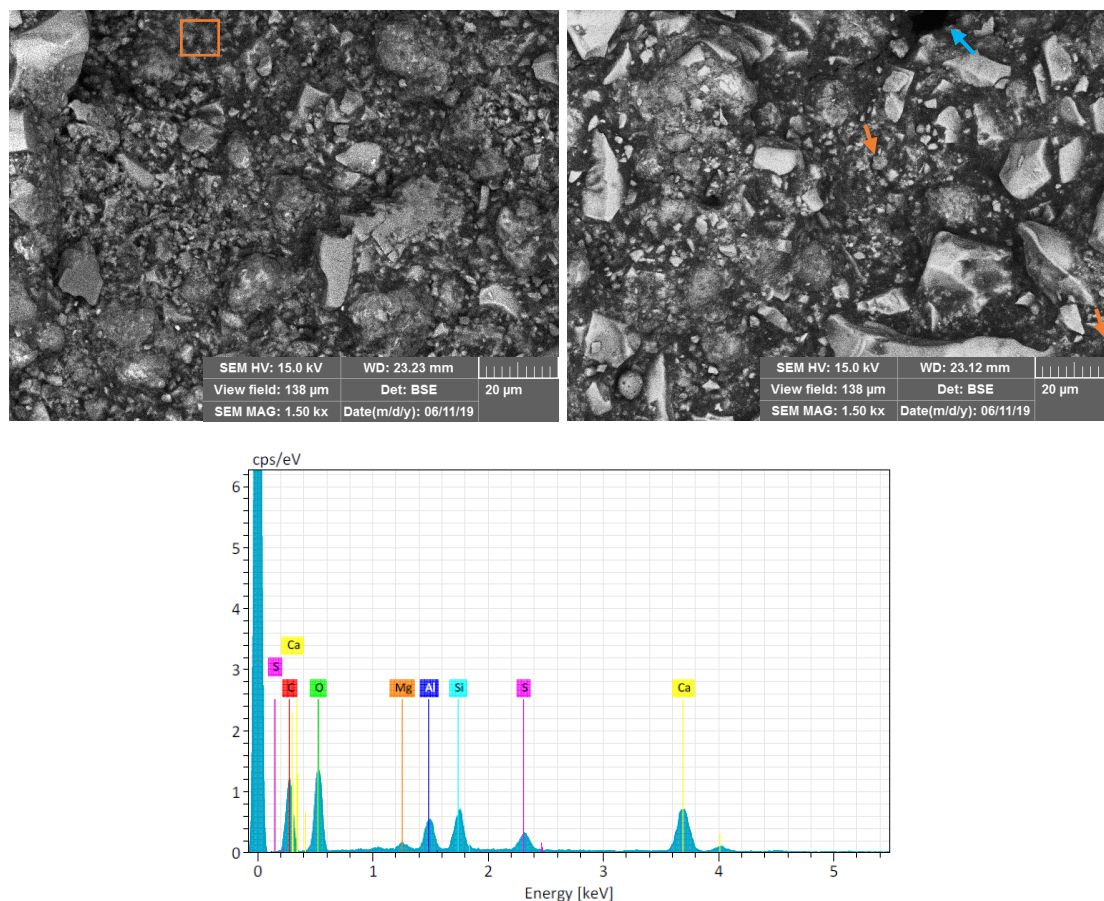


Figura 51. Micrografía de las muestras E (izquierda) y EP3 (derecha), y EDS de la matriz.

En la Figura 52 se muestra la imagen del sistema CP3 y el patrón de EDS de la matriz, que al igual que para los anteriores nos muestra los elementos presentes en los productos de hidratación obtenidos por la mezcla. En investigaciones anteriores ^[28], y como se comentó anteriormente, para mezclas con CV, para altas adiciones de la misma, se predice la formación de etringita, monosulfato, AH_3 y strätlingita, lo que coincide con la aparición de C-S-H en la fase hidratada. Como se observa en las imágenes hay una gran parte de la muestra que no se encuentra totalmente hidratada, la reacción de la CV no se caracteriza por un grado único de reacción, diferentes grupos contribuyen a la reacción global, por lo que algunas partículas fueron más reactivas que otras. Por lo general, al hidratarse la CV se forman anillos de AH_3 alrededor de la misma, los diámetros de los bordes difieren mucho de una partícula a otra, lo que probablemente está relacionado con la diferencia en composición química y, por consiguiente, la

diferente reactividad de cada una de las partículas. También se encuentra el efecto geométrico de la sección de la partícula esférica, pues fluyen más rápidamente que las partículas de forma irregular, además llevan a un mejor relleno del espacio y por lo tanto a una fracción de empaquetamiento máxima más alta.^[28, 94]

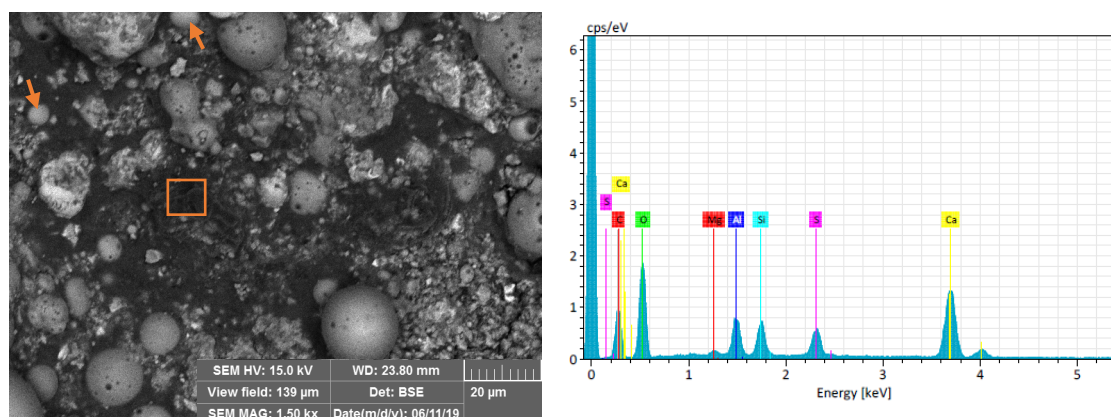


Figura 52. Micrografía de la muestra CP3 y EDS de la matriz.

En la imagen se pudieron identificar algunas PCM, señaladas con flechas color naranja, se aprecia que morfológicamente son muy similares a la CV, debido a su forma esférica, sin embargo, estas poseen tamaños más pequeños que la CV, radios entre 1 y 2 μm , mientras que el MCS posee radios de entre 3 y 6 μm . En la Figura 53 se muestran las mezclas CE y CEP3 respectivamente y el patrón de EDS tomado en la matriz de productos de reacción, el cual es muy similar a los descritos anteriormente, confirmando una vez más la presencia de los principales productos de hidratación, etringita, strätlingita y C-S-H.

Se puede observar que, a diferencia de los sistemas anteriores, este presenta una matriz más densa y homogénea, y menor cantidad de partículas se encuentran sin hidratar. Lo mismo ocurre en la Figura 54, donde se presenta la micrografía del sistema ECP5 y el patrón de EDS de su matriz, donde, una vez más, se detectan los mismos elementos presentes en los productos de hidratación identificados en los patrones de DRX. Este fenómeno, que no ocurrió cuando se utilizaron los MCS por sí solos con CSA, puede deberse a la unión de las propiedades de ambos materiales; como ya se había planteado anteriormente.

La CV brinda mejor acomodamiento a la mezcla sin necesidad de una relación a/s alta, y por su parte la EAH utilizada posee una composición rica en calcio y estructura mayormente amorfa, lo que pudo aumentar su reactividad; ambas propiedades combinadas pudieron dar como resultado una matriz mucho más homogénea e hidratada en comparación a los sistemas 0, E y C.

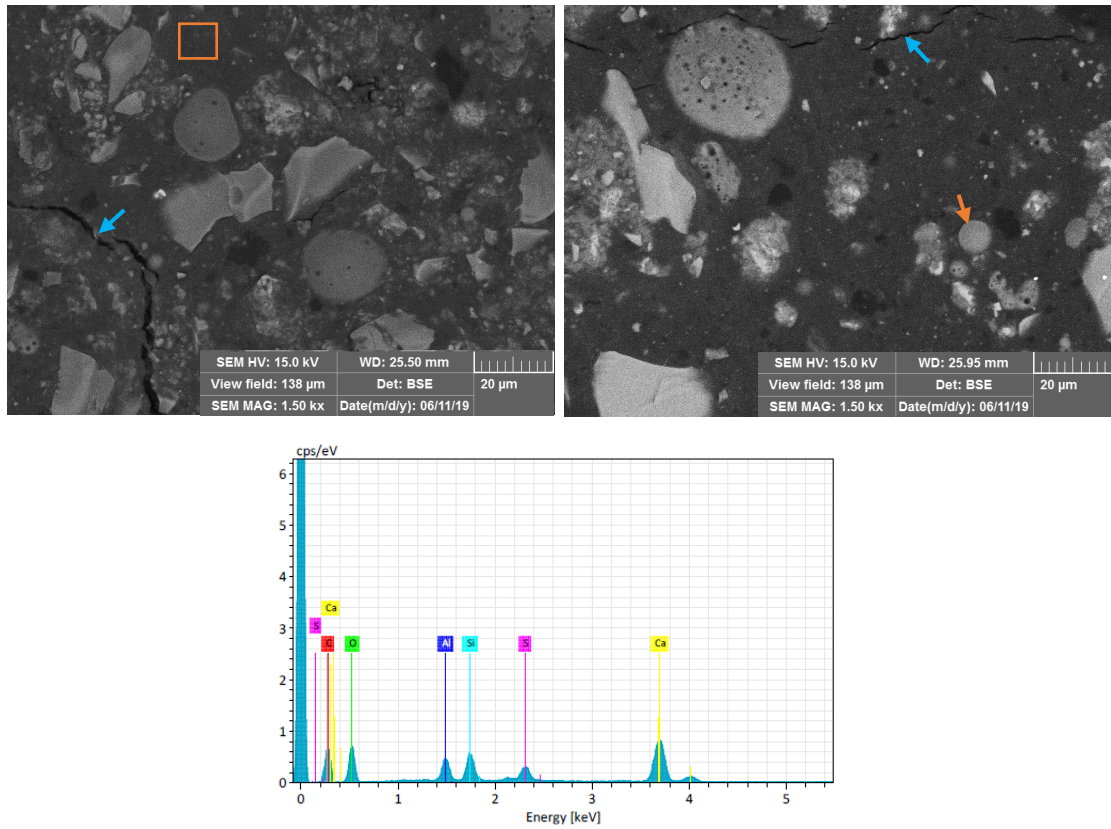


Figura 53. Micrografía de las muestras CE (izquierda) y CEP3 (derecha), y EDS de la matriz.

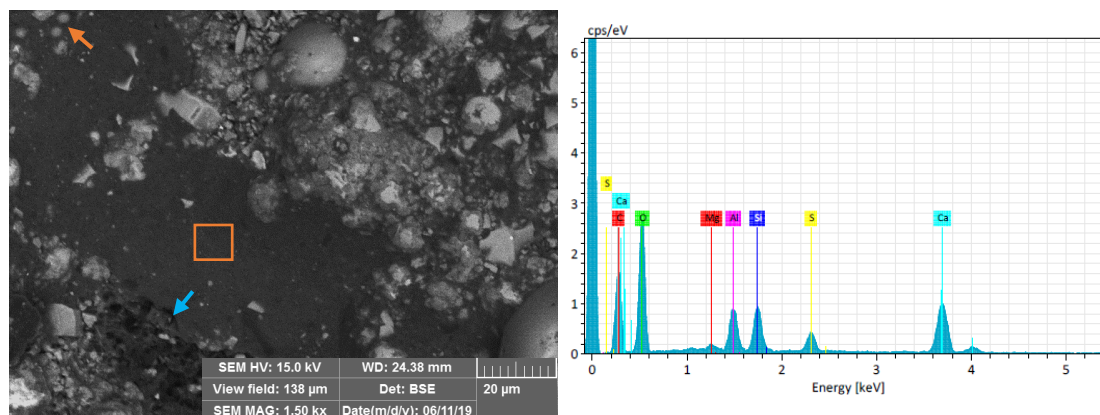


Figura 54. Micrografía de la muestra ECP5 y EDS de la matriz.

Las partículas que se encontraron sin reaccionar cuentan con un tamaño de hasta 30 µm, para el caso de la EHA y el CSA, y radios entre 3 y 11 µm para la CV. Al igual que en los casos anteriores se señalan con flechas naranjas las PCM identificadas, y con flechas azules se señalan, en el caso de CE y CEP3 (Figura 53), la aparición de grietas en la matriz debido muy probablemente a la aparición de etringita tardía la cual, como ya se había comentado, es expansiva, y para el caso de ECP5 (Figura 54), se señala una pequeña zona de porosidad, posiblemente debida a la relativa baja relación a/s ligada a la alta sustitución de CSA por MCS.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Caracterización de la materia prima

El CSA mostró una morfología irregular y angular, según lo observado en las imágenes proporcionadas por MEB. Por FRX se identificaron como óxidos principales en su composición el CaO , Al_2O_3 , SiO_2 y SO_3 , los cuales se encontraban presentes en las fases identificadas del patrón de DRX, anhidrita, larnita, ye'elimita y grossita.

La EAH también mostró una morfología irregular y angular según MEB. Los óxidos principales identificados según FRX fueron el CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y un pequeño porcentaje de MgO , el cual se detectó en la fase identificada en el patrón de DRX correspondiente a akermanita, junto al Ca y Si. En su mayoría se identificó el material como amorfo.

La CV se observó con su característica morfología esférica. Los óxidos principales que presentó fueron SiO_2 , Al_2O_3 y un pequeño porcentaje de Fe_2O_3 , identificados en las fases mulita, cuarzo y hematita.

Las PCM mostraron una morfología esférica similar a la de la CV, producto a su proceso de microencapsulamiento. Por EDS se detectó su composición polimérica a base de carbono, con un leve contenido de silicio, posiblemente residual del proceso de encapsulamiento.

5.2. Fabricación de las pastas de cemento

La trabajabilidad de las mezclas en todo momento fue buena, por tal razón se decidió utilizar una relación a/s de 0.40 para obtener mejores resistencias mecánicas y minorizar el riesgo de agrietamiento por pérdida de agua.

5.3. Caracterización de las muestras

5.3.1. Calor de Hidratación

El CSA tiene la característica de fraguar en muy corto tiempo en comparación con el CPO, con la desventaja de que posee un calor de hidratación alto (60°C). El empleo de MCS favoreció a la reducción del mismo hasta valores de 41-42°C, siendo la CV la que más contribuyó a este efecto, debido a su baja reactividad y a la influencia sobre las fases presentes en el cemento, reduciendo el calor liberado.

La reducción del calor de hidratación provocó que el tiempo de fraguado se extendiera en comparación a la muestra de referencia, sin embargo, continuó por debajo del tiempo de fraguado del CPO.

5.3.2. Resistencia a la compresión

Los sistemas de CSA mostraron una resistencia a la compresión superior al CPO desde edades tempranas, aún con una disminución a los 90 días, sus valores se mantuvieron por encima de este.

La sustitución por MCS conllevó a una disminución de la RC, dado el alto porcentaje de sustitución, sin embargo, a los 90 días, los sistemas con adición de EAH, superaron los valores del CPO, con valores en promedio de 40 MPa. En especial el sistema con 50% de sustitución de EAH, donde se obtuvieron 43 MPa.

La adición de PCM lejos de favorecer la RC contribuyó de forma negativa, aunque al ser utilizados porcentajes bajos, las reducciones de resistencia debido al aumento de PCM no fueron significativas.

5.3.3. Difracción de rayos X

En los patrones de difracción se identificaron fases características de los materiales, que no reaccionaron o no lo hicieron por completo, entre ellas se encuentra la larnita, la ye'elimita y la calcita, pertenecientes al CSA, y el cuarzo y la mulita pertenecientes a la CV.

Se identifican también como productos de hidratación la etringita y la strätlingita. La etringita vemos que aparece desde tempranas edades, producto de la rápida reacción del CSA. La strätlingita aparece en diferentes edades, dependiendo del contenido de CV, apareciendo más temprano en los sistemas con mayor contenido de CV.

5.3.4. Microscopia electrónica de barrido

En las micrografías se observó que producto de la baja relación a/s en la mayoría de los sistemas quedaron varias partículas sin hidratarse por completo, sin embargo, para los sistemas ternario CE y EC se aprecia una mejor hidratación de la matriz.

Los patrones de EDS confirmaron la composición de los productos de hidratación, etringita, strätlingita y C-S-H, este último no se identifica en el patrón de DRX debido a su carácter amorfo. Como se esperaba, las PCM no reaccionaron con la matriz cementante debido a su microencapsulamiento.

5.3.5. Conductividad térmica

El aumento del porcentaje en peso de los PCM trajo consigo una reducción en la conductividad térmica para todos los sistemas.

Los sistemas de EAH mostraron poca diferencia respecto a los sistemas de referencia, no siendo el caso para los sistemas de CV, donde se obtuvo la menor conductividad térmica de todos los sistemas. Los valores de los sistemas ternarios se encontraron entre ambos sistemas binarios, con los de CV por debajo y los de EAH por encima. La mayoría de los sistemas se encontraron por encima del valor de aislamiento térmico de un bloque hueco según la NOM-020.

5.4. Recomendaciones y observaciones

El empleo de subproductos de la industria, como la escoria de alto horno y la ceniza volante, en la elaboración de mezclas contribuye a la reducción de la producción de cemento, beneficiando la disminución de emisiones de CO₂, además de darle utilidad a los desechos de la industria, los cuales en muchas ocasiones no tienen destino final y se apilan provocando contaminación. En

México se cuenta con la ventaja de que, tanto la EAH y la CV, son producidas en el país.

El empleo de CSA junto a los MCS traen consigo reducciones en las emisiones de gases de efecto invernadero y en los costos, y con mejores propiedades mecánicas que las que brinda el uso de CPO; además, el manejo de los MCS, reduce el calor de hidratación de las mezclas y mejora su trabajabilidad requiriendo menor relación a/s, disminuyendo la reducción de volumen por pérdida de agua y evitando agrietamientos.

El uso de PCM embebidos en las mezclas de cemento, además de reducir la conductividad térmica del elemento final, brinda mejor manejo del mismo, puesto que no se necesitaría mano de obra adicional para realizar el montaje de las PCM una vez construidas las instalaciones. Se recomendaría en investigaciones futuras trabajar con un rango de porcentajes más amplio, considerando siempre que las proporciones no ocasionen una disminución en las propiedades del material final.

El material obtenido de la mezcla de CSA, MCS y PCM, contribuiría, además de la reducción de gases de efecto invernadero en su producción, a climatizar mejor las instalaciones donde se utilice, en vista a los porcentajes de reducción de conductividad térmica obtenidos en comparación con el CPO.

FÓRMULAS QUÍMICAS Y SÍMBOLOS

Óxidos

CO₂: Dióxido de carbono

SO₄: Dióxido de azufre

CaO: Óxido de calcio

SiO₂: Dióxido de silicio

Al₂O₃: Óxido de aluminio o Alúmina

MgO: Óxido de magnesio

Fases mineralógicas

C₃S: Silicato tricálcico - Alita - Ca₃SiO₅

C₂S: Silicato dicálcico - Belita - Ca₂SiO₄

C₄A₃Ŝ: Sulfoaluminato de calcio - Ye'elimita - Ca₄Al₆O₁₂SO₄

Productos de hidratación

C-S-H: Silicato de calcio hidratado - CaO.SiO₂.H₂O

CH: Hidróxido de calcio - Protlandita - Ca(OH)₂

Aft: Sulfoaluminato de calcio hidratado - Etringita - Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O

C₂ASH₈: Hidrato de gelenita - Strätlingita - Ca₂Al₂SiO₇·8H₂O

C₃A: Aluminato tricálcico - Ca₃Al₂O₆

C₄AF: Ferrialuminato tetracálcico - Ca₂AlFeO₅

Materiales

CPO: Cemento Portland Ordinario

CSA: Cemento Sulfoaluminoso

MCS: Materiales Cementicios Suplementarios

CV: Ceniza Volante

EAH: Escoria de Alto Horno

PCM: Materiales de Cambio de Fase

Técnicas de caracterización

DRX: Difracción de Rayos X

FRX: Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

MEB: Microscopia Electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopía por Dispersión de energía de rayos X

RC: Resistencia a la Compresión

CH: Calor de Hidratación

THB: Transient Hot Bridge

Unidades de medida

Mt: millones de toneladas

kg: kilogramos

GWh: Gigavatio-hora

MWh: Megavatio-hora

kWh: kilovatio-hora

cm³/g: centímetros cúbicos por gramo

nm: nanómetros

`: pulgadas

min: minutos

h: horas

°C: grados celcius

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de producción del cemento sulfoaluminoso. ^[17]	15
Figura 2. Análisis de difracción de rayos X de CSA. Muestra no hidratada y después de 1, 2, 4, 6, 16 h, 2, 7, 28 días de hidratación. ^[19]	17
Figura 3. Clasificación de las PCM según su composición. ^[32]	22
Figura 4. Diagrama general de la metodología experimental utilizada.....	26
Figura 5. Molino de bolas.....	28
Figura 6. <i>Ro-Tap o tamizador de laboratorio.</i>	28
Figura 7. Proporciones en peso.	31
Figura 8. Mezcladora Hamilton Beach.	31
Figura 9. Moldes de acrílico para muestras de 2.5 x 2.5 cm.....	31
Figura 10. Moldes de acrílico para muestras de 90 mm x 60 mm x 5mm.	32
Figura 11. Cámara semiadiabática con termopar en conexión con equipo de cómputo.	33
Figura 12. Máquina de compresión ELE International (izquierda) y muestra ensayada (derecha).	34
Figura 13. Muestras sumergidas en alcohol isopropílico (izquierda). Estufa a 60°C (derecha).	34
Figura 14. Zonas térmicas de la República Mexicana ^[49]	36
Figura 15. Linseis Transient Hot Bridge-1.....	37
Figura 16. <i>Probetas de 90 mm x 60 mm x 5 mm.</i>	38
Figura 17. Mortero de ágata.....	38
Figura 18. Difractómetro PANalytical modelo Empyrean	39
Figura 19. Microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3.	40
Figura 20. Muestras montadas en resina epóxica.....	41
Figura 21. Ultrasonido Aquasonic Model 75T.	41
Figura 22. Recubridora de oro SPI-MODULE Sputter Coater.....	41

Figura 23. Patrón de difracción del CSA: A-Anhidrita, L-Larnita, Y- Ye'elimita, G-Grossita.	43
Figura 24. Patrón de difracción de la EAH: A-Akermanita.	44
Figura 25. Patrón de difracción de la CV: M-Mulita, Q-Cuarzo, C-Calcita, H-Hematita.	45
Figura 26. Micrografía a 1000X del CSA.....	47
Figura 27. Micrografía a 1000X de la EAH.....	48
Figura 28. Micrografía a 1000X de la CV.	49
Figura 29. Micrografía a 1000X de los PCM.	50
Figura 30. <i>Gráfica del calor de hidratación de la muestra 0.</i>	52
Figura 31. <i>Gráfica del calor de hidratación de la muestra E.</i>	53
Figura 32. <i>Gráfica del calor de hidratación de la muestra C.</i>	54
Figura 33. <i>Gráfica del calor de hidratación de la muestra CE.</i>	55
Figura 34. <i>Gráfica del calor de hidratación de la muestra EC.</i>	56
Figura 35. Resistencia a la compresión de la muestra 0 con 0, 1, 3 y 5% de PCM.	58
Figura 36. Resistencia a la compresión de la muestra E con 0, 1, 3 y 5% de PCM.	59
Figura 37. Resistencia a la compresión de la muestra C con 0, 1, 3 y 5% de PCM.	60
Figura 38. Resistencia a la compresión de la muestra CE con 0, 1, 3 y 5% de PCM.....	61
Figura 39. Resistencia a la compresión de la muestra EC con 0, 1, 3 y 5% de PCM.....	61
Figura 40. <i>Conductividad térmica de la muestra 0 con 0, 1, 3 y 5% de PCM.</i> .	63
Figura 41. <i>Conductividad térmica de la muestra E con 0, 1, 3 y 5% de PCM.</i> .	64
Figura 42. <i>Conductividad térmica de la muestra C con 0, 1, 3 y 5% de PCM.</i> .	65
Figura 43. Conductividad térmica de la muestra CE con 0, 1, 3 y 5% de PCM.	66
Figura 44. <i>Conductividad térmica de la muestra EC con 0, 1, 3 y 5% de PCM.</i>	67
Figura 45. Patrón de difracción de la muestra P3 (CSA con 3%PCM): E-Etringita, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.....	70

Figura 46. Patrón de difracción de la muestra EP3 (CSA+EAH con 3%PCM): E-Etringita, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.....	71
Figura 47. Patrón de difracción de la muestra CP3 (CSA+CV con 3%PCM): E-Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.	72
Figura 48. Patrón de difracción de la muestra CEP3 (CSA+CV+EAH con 3%PCM): E-Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.	73
Figura 49. Patrón de difracción de la muestra ECP3 (CSA+CV+EAH con 3%PCM): E-Etringita, M-Mulita, Q- Cuarzo, Y-Ye'elimita, L-Larnita, C-Calcita, S-Strätlingita.	73
Figura 50. Micrografía de las muestras 0 (izquierda) y P5 (derecha), y EDS de la matriz.	74
Figura 51. Micrografía de las muestras E (izquierda) y EP3 (derecha), y EDS de la matriz.	76
Figura 52. Micrografía de la muestra CP3 y EDS de la matriz.	77
Figura 53. Micrografía de las muestras CE (izquierda) y CEP3 (derecha), y EDS de la matriz.	78
Figura 54. Micrografía de la muestra ECP5 y EDS de la matriz.....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades generales del Micronal 24D de acuerdo a su ficha técnica. ^[33]	23
Tabla 2. Mezclas preliminares.	28
Tabla 3. Sistemas definitivos con niveles de remplazo.	30
Tabla 4. Valores de conductividad y aislamiento térmico de diversos materiales.	35
Tabla 5. Resistencia térmica que debe tener un elemento constructivo de la envolvente según su zona térmica ^[49]	36
Tabla 6. Análisis químico por FRX de la materia prima.....	46
Tabla 7. Valores del calor de hidratación máximo de las muestras (sin PCM). 51	
Tabla 8. Valores de resistencia térmica de las muestras a la edad de 28 días. 68	

BIBLIOGRAFIA

1. Chile, I.d.S.P.d. *Sección Química Ambiental: Contaminación Ambiental*. 2018 [cited 2018 26 Noviembre]; Available from: http://www.ispch.cl/saludambiental/ambiente/quimica_ambiental/contaminacion.
2. CIIFEN. *Efecto Invernadero*. 2018; Available from: http://www.ciifen.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=99&Itemid=342&lang=es.
3. Ludwig, H.-M. and W. Zhang, *Research review of cement clinker chemistry*. Cement and Concrete Research, 2015. **78**: p. 24-37.
4. L.Venkatesh, J.A., Sambasiva Rao Sammeta, *PHASE CHANGE MATERIALS IN BUILDING CONSTRUCTION TO REDUCE ROOM TEMPERATURE FLUCTUATIONS*. International Journal of Mechanical And Production Engineering, 2014. **2**(7): p. 50-54.
5. Andrew, R.M., *Global CO 2 emissions from cement production, 1928–2018*. Earth System Science Data, 2019. **11**(4): p. 1675-1710.
6. Sanjuán, M.-Á., C. Argiz, and E. Menéndez, *Evaluación de un nuevo constituyente del cemento Portland: ceniza de fondo molida*. DYNA-Ingeniería e Industria, 2018. **94**(2).
7. CEMBUREAU, *Activity Report 2018*. 2018. p. 56.
8. de Cemento, A.d.P., *Panorama mundial de la industria de cemento*. 2017, Recuperado de: <http://www.asocem.org.pe/archivo/files/Vision%20General%20de%20la%20Industria%20del%20Cemento%20y%20sus%20Principales%20Actores.pdf>.
9. INKA. *PRODUCCIÓN DE CEMENTO EN EL MUNDO*. 2017 [cited 2018 Noviembre]; Available from: <http://www.cementosinka.com.pe/blog/produccion-cemento-mundo/>.
10. statista, *Major countries in worldwide cement production from 2014 to 2018 (in million metric tons)*. 2018.
11. Energía, C.R.d., *Factor de Emisión del Sector Eléctrico Nacional*. 2017.
12. Energética, S.S.d.I. *Balance Nacional de Energía: Indicadores económicos y energéticos*. 2018; Available from: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=E0C01>.
13. Naturales, G.d.M.S.d.M.A.y.R., *Registro Nacional de Emisiones (RENE) para el reporte de emisiones de compuestos y gases de efecto invernadero*.
14. Arquitectura, A.-R.D.d. *Eco Arquitectura - La contaminación del cemento*. 2016 Abril; Available from: <http://apuntesdearquitecturadigital.blogspot.com/search?q=cemento>.
15. Juenger, M., et al., *Advances in alternative cementitious binders*. Cement and concrete research, 2011. **41**(12): p. 1232-1243.

16. Castillo Linton, C.E., *Modificación de las propiedades de matrices cementantes mediante la adición de nanopartículas de sílice*. 2015, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
17. *The advantages of C.S.A. cement*. 2017; Available from: <https://caltra.com/wp/wp-content/uploads/2016/11/What-is-CSA-Cement..pdf>.
18. Gastaldi, D., et al. *Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate cement alone and in mixture with Portland cement*. in *XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid*. 2011.
19. Winnefeld, F. and B. Lothenbach, *Hydration of calcium sulfoaluminate cements—experimental findings and thermodynamic modelling*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(8): p. 1239-1247.
20. Péra, J. and J. Ambroise, *New applications of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and concrete research, 2004. **34**(4): p. 671-676.
21. Concreto, I.M.d.C.y.d., *Terminología del cemento y del concreto: ACI 116R-00*. 2002: Instituto mexicano del Cemento y del Concreto.
22. Puertas, F., *Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico*. Materiales de construcción, 1993. **43**(229): p. 37-48.
23. Gómez-Zamorano, L., G. García-Guillén, and J. Acevedo-Dávila, *Estudio de la hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolín: efecto del empleo de dos aditivos superplastificantes*. Revista Alconpat, 2015. **5**(3): p. 203-218.
24. Castellano, C., V. Bonavetti, and E. Irassar, *Influence of water content on evolution of hydration slag cement pastes*. REVISTA DE LA CONSTRUCCION, 2012. **11**(1): p. 64-74.
25. Castellano, C.C., V.L. Bonavetti, and E.F. Irassar, *Influencia de la temperatura de curado: hidratación y resistencia de pastas de cemento con escoria*. Matéria (Rio de Janeiro), 2010. **15**: p. 516-526.
26. Ossa, M. and H. Jorquera, *Cementos con cenizas volantes*. Materiales de Construcción, 1984. **34**(193): p. 3-17.
27. ASTM C618-03, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. 2003. p. 3.
28. Martin, L.H., et al., *Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and concrete research, 2017. **95**: p. 152-163.
29. Molina Bas, O.I., A. Moragues Terrades, and J. Gálvez Ruiz, *La influencia de las cenizas volantes como sustituto parcial del cemento portland en la durabilidad del hormigón: Propiedades físicas, difusión del ión cloruro y del dióxido de carbono*. 2008.
30. Ramírez, A.O., *Integración de materiales de cambio de fase en placas de yeso reforzadas con fibras de polipropileno aplicación a sistemas de refrigeración y calefacción pasivos para almacenamiento de calor latente en edificios*. 2009, Universidad Politécnica de Madrid.
31. García Santos, A., F.J. Neila Gonzalez, and A. Oliver, *Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para*

- su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. *Materiales de construcción*, 2012. **62**(305): p. 131-140.
32. Abhat, A. *Latent Heat Thermal Energy Storage in the Temperature range 20-80 C °*. in *First Seminar on Solar Energy Storage*. 1978.
 33. inc., m.l. *Micronal 24D*. 2019; Available from: <https://www.microteklabs.com/pds-micronal-24d>.
 34. Li, X., et al., *Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1*. *Materials and Structures*, 2018. **51**(6): p. 151.
 35. Hewlett, P. and M. Liska, *Lea's chemistry of cement and concrete*. 2019: Butterworth-Heinemann.
 36. Taylor, H.F., *Cement chemistry*. 1997: Thomas Telford.
 37. García-Maté, M., *Processing and characterisation of calcium sulfoaluminate (CSA) eco-cements with tailored performances*. 2014, Universidad de Málaga.
 38. Termkhajornkit, P., et al., *Influence of fly ash replacement ratio on compositions of CSH gel*. *コンクリート工学年次論文集*, 2006. **28**(1): p. 281-286.
 39. Zhang, J., Q. Wang, and Z. Wang, *Optimizing design of high strength cement matrix with supplementary cementitious materials*. *Construction and building materials*, 2016. **120**: p. 123-136.
 40. Sarı, A., et al., *Preparation, characterization and thermal regulation performance of cement based-composite phase change material*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. **174**: p. 523-529.
 41. Ángeles, G., et al., *Hidratación de cementos de sulfoaluminato de calcio*. *Revista Técnica CEMENTO HORMIGÓN*• N°, 2011. **942**: p. 11.
 42. Telesca, A., et al., *A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements*. *Cement and Concrete Composites*, 2014. **53**: p. 224-232.
 43. *ASTM C305-06, Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency*. 2006. p. 3.
 44. *ASTM C31/C31M-08b, Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field*. 2009. p. 6.
 45. *ASTM C172-99, Standard Practice for Sampling Freshly Mixed Concrete*. 1999. p. 3.
 46. *ASTM C109/C109M-08, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. 2009. p. 9.
 47. Karen Scrivener, R.S., and Barbara Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 2016.
 48. Mexicana, N.O., *NOM-020-ENER-2011*. Eficiencia energética de edificaciones. Envolvente de edificios para uso habitacional. Martes. **9**.
 49. *NMX-C-460-ONNCCE-2009, "Industria de la construcción, aislamiento térmico-valor "R" para las envolventes de vivienda por zona térmica para la república mexicana, especificaciones y verificación"*. 2009: p. 2.
 50. Zajac, M., et al., *Early hydration of ye'elimite: Insights from thermodynamic modelling*. *Cement and Concrete Research*, 2019. **120**: p. 152-163.

51. Hargis, C.W., A. Telesca, and P.J.M. Monteiro, *Calcium sulfoaluminate (Ye'elimate) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite*. Cement and Concrete Research, 2014. **65**: p. 15-20.
52. Herrmann, P., *Investigation of fresh and hardened properties of Calcium sulfoaluminate (CSA) cement blends*. Inzenerno-Stroitel'nyj Zurnal, 2014(3): p. 63.
53. Pérez, L.J.E. and J.I. Escalante, *Morteros a base de vidrio de desecho/escoria de alto horno; activación mecanoquímica del vidrio en soluciones alcalinas*. Nexo, 2012. **24**(02): p. 92-103.
54. Kutchko, B.G. and A.G. Kim, *Fly ash characterization by SEM-EDS*. Fuel, 2006. **85**(17-18): p. 2537-2544.
55. Vassilev, S.V., et al., *Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes*☆. Fuel, 2003. **82**(14): p. 1793-1811.
56. Escalante-Garcia, J., et al., *Reactividad y propiedades mecánicas de escoria de alto horno activada por álcalis*. Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002. **41**: p. 451.
57. Fuentes, M., et al., *Molienda mecánica por alta energía de minerales mexicanos para producir concreto de alto desempeño (CAD)*. Revista ingeniería de construcción, 2014. **29**(3): p. 256-269.
58. Sosa Yépez, I.E., *Incorporación de escorias siderúrgicas en hormigones autocompactantes de altas prestaciones*. 2017.
59. Peña-Rodríguez, G. and L.R. Ortega-Triana, *Caracterización morfológica y estructural de polvos de cenizas volantes*. Ingeniería Investigación y Desarrollo, 2014. **14**(2): p. 14-19.
60. Silva, O.J. *Proceso de hidratación del cemento*. 2018 [cited 2019 18 Agosto]; Available from: <https://www.360enconcreto.com/blog/detalle/proceso-hidratacion-del-cemento>.
61. Copeland, L.E., D.L. Kantro, and G.J. Verbeck, *Chemistry of hydration of Portland cement*. 1960: Citeseer.
62. Mondragón, M., *Efecto de aditivos químicos en la resistencia a la compresión del concreto de polvo reactivo (CPR)*. 2013, Tesis maestría, CIITEC, México.
63. Bolaños Vásquez, M.I., *Análisis de la mineralogía y del desempeño en cementos híbridos de sulfoaluminato de calcio y Pórtland*. Universidad Nacional de Colombia–Sede Medellín.
64. DHOORY, M., et al., *Controlling the rate of hydration of calcium sulfoaluminate cements: the case of lithium and borate ions*.
65. Pang, B., et al., *Autogenous and engineered healing mechanisms of carbonated steel slag aggregate in concrete*. Construction and Building Materials, 2016. **107**: p. 191-202.
66. Chaei, M.G., et al., *Precision of cement hydration heat models in capturing the effects of SCMs and retarders*. Magazine of Concrete Research, 2018. **70**(23): p. 1217-1231.

67. Shoude, W., et al., *Effects of slag and limestone powder on the hydration and hardening process of alite-barium calcium sulfoaluminate cement*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 227-231.
68. Erlin, B. *Ettringite: the sometimes host of destruction*. 1999. American Concrete Institute.
69. *MATERIALS SCIENCE OF CONCRETE: Sulfate Attack Mechanisms*. Vol. Special Volume. 1999: The American Ceramic Society.
70. Živica, V.r., *Properties of blended sulfoaluminate belite cement*. Construction and building Materials, 2000. **14**(8): p. 433-437.
71. Bertola, F., et al., *CSA and slag: towards CSA composite binders*. Advances in Cement Research, 2018. **31**(3): p. 147-158.
72. Demirboğa, R., *Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar*. Energy and buildings, 2003. **35**(2): p. 189-192.
73. Lam, L., Y. Wong, and C.S. Poon, *Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete*. Cement and Concrete research, 1998. **28**(2): p. 271-283.
74. Oner, A., S. Akyuz, and R. Yildiz, *An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1165-1171.
75. Burgos, D.M., L.M. Cardona, and S. Delvasto, *Estudio de dos materiales volcánicos y efecto del tipo de molienda en su reactividad*. Revista ingeniería de construcción, 2014. **29**(2): p. 159-174.
76. Lv, L., et al., *Trigger efficiency enhancement of polymeric microcapsules for self-healing cementitious materials*. Construction and Building Materials, 2020. **235**: p. 117443.
77. Wang, J., et al., *Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores*. Cement and Concrete Research, 2014. **56**: p. 139-152.
78. Fernández, I., IV. *Transmisión de calor*. 2013: ISSUU. p. 57.
79. Çengel, Y.A. and A.J. Ghajar, *Transferencia de calor y masa. Fundamentos y*. 2011.
80. Incropera, F.P. and D.P. DeWitt, *Fundamentos de transferencia de calor*. 1999: Pearson Educación.
81. Demirboğa, R., İ. Türkmen, and M.B. Karakoç, *Thermo-mechanical properties of concrete containing high-volume mineral admixtures*. Building and Environment, 2007. **42**(1): p. 349-354.
82. Bentz, D.P., et al., *Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concretes*. Journal of Building Physics, 2011. **34**(3): p. 263-275.
83. Dimas, C. and J. Ketterine, *Desarrollo de morteros ligeros base cemento portland con propiedades térmicas optimizadas mediante la incorporación de un micro co-polímero*. 2014, Universidad Autónoma de Nuevo León.
84. Rougeron, C., *Aislamiento acústico y térmico en la construcción*. 1977: Reverte.
85. Kaufmann, J., F. Winnefeld, and B. Lothenbach, *Stability of ettringite in CSA cement at elevated temperatures*. Advances in Cement Research, 2015. **28**(4): p. 251-261.

86. JIMÉNEZ, A. and M. PRIETO, *Incorporación de Se (VI) en Etringita $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2[(\text{SO}_4),(\text{SeO}_4)]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$* . 2010.
87. Engström, F., et al., *A study of the solubility of pure slag minerals*. Minerals Engineering, 2013. **41**: p. 46-52.
88. Kang, S., et al., *Effects of ettringite formation on the compressive strength of mortar during activation of blast-furnace slag without ordinary Portland cement*. Materials Research Innovations, 2015. **19**(sup8): p. S8-545-S8-548.
89. Dosch, W. and H. Zur Strassen, *An alkali-containing calcium aluminate sulfate hydrate*. Zement-Kalk-Gips, 1967. **20**: p. 392-401.
90. Li, G., P. Le Bescop, and M. Moranville-Regourd, *Synthesis of the U phase ($4\text{CaO} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.1\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)*. Cement and concrete research, 1997. **27**(1): p. 7-13.
91. Sánchez-Herrero, M., A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *C4A3Š hydration in different alkaline media*. Cement and Concrete Research, 2013. **46**: p. 41-49.
92. Gallardo, H., et al., *Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales*. Revista ALCONPAT, 2016. **6**(1): p. 15-27.
93. García-Lodeiro, I., A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker*. Revista ALCONPAT, 2015. **5**(1): p. 1-17.
94. Durdziński, P.T., et al., *A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste*. Cement and Concrete Research, 2015. **73**: p. 111-122.